

Messung und Bewertung von Verkehrsemissionen

Dieter Klemp, Djuro Mihelcic, Bernhard Mittermaier

Dieses Buch basiert zu einem wesentlichen Teil auf Arbeiten im Rahmen des BMBF-Projektes MOBINET (FKZ: 19B98118E/0). Die Autoren danken Thomas Schmitz für seine Arbeiten zu Beginn des MOBINET-Projektes und Hermann-Josef Buers für seine vielfältigen technischen Unterstützungen.

Herrn Dipl. -Ing. Götz Michelmann vom TÜV Nord in Essen sei gedankt für die gute Zusammenarbeit bei den Prüfstandsuntersuchungen.

Die Autoren danken Herrn Prof. A. Wahner für hilfreiche Kommentare bei der kritischen Durchsicht des Manuskripts.

Forschungszentrum Jülich GmbH
Institut für Energie- und Klimaforschung (IEK)
Troposphäre (IEK-8)

Messung und Bewertung von Verkehrsemissionen

Dieter Klemp, Djuro Mihelcic, Bernhard Mittermaier

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 21

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-89336-546-3

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten
sind im Internet über <<http://dnb.d-nb.de>> abrufbar.

Herausgeber und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH
Zentralbibliothek, Verlag
D-52425 Jülich
Telefon (02461) 61-5368 · Telefax (02461) 61-6103
E-Mail: zb-publikation@fz-juelich.de
Internet: <http://www.fz-juelich.de/zb>

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Hintergrundbild: © Imaginis - Fotolia.com

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2012

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment Band / Volume 21

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-89336-546-3

Vollständig frei verfügbar im Internet auf dem Jülicher Open Access Server (JUWEL)
unter <http://www.fz-juelich.de/zb/juwel>

Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (Druck, Fotokopie oder in einem anderen Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert oder unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

Inhalt

1	Einleitung	9
Teil 1 Onboard-Untersuchungen zum Abgasausstoß von Fahrzeugen im realen Straßenverkehr und Vergleiche mit Prüfstandsmessungen		
2	Experimentelle Grundlagen	12
2.1	Das Messfahrzeug	12
2.2	Erstellung von Sekundendaten	14
2.3	Proportionale Probennahme der Kohlenwasserstoff-Kanisterproben	16
2.4	Gaschromatographische Analyse	18
2.4.1	Das gaschromatographische System	18
2.4.2	Kalibrationen	22
2.4.3	Fehlerabschätzung	32
2.5	Messvergleiche	34
2.5.1	Vergleich der MOBINET-Analytik mit der Prüfstandsanalytik des RWTÜV-Essen	34
2.5.2	Vergleich der Resultate redundanter Meßsysteme der MOBINET-Analytik	41
2.5.2.1	Differenzierte Kohlenwasserstoffmessungen und Gesamt-HC-Messungen	41
2.5.2.2	Differenzierte Stickoxidmessungen	43
2.6	Zusammenfassung	45
3	Onboard-Messungen in München	46
3.1	Der Routenverlauf der Münchener Messfahrten	46
3.2	Ermittlung der Emissionskennfelder aus den Münchener Onboard- Messungen	50
3.3	Kaltstartemissionen	53
3.4	Zusammenfassung	55

4 Prüfstandsmessungen	56
4.1 Einsatz von Rollenprüfständen zur quantitativen Bestimmung von Abgasemissionen	56
4.2 Der MOBINET-Prüfstandszyklus	56
4.3 Vergleich des neuen MOBINET-Prüfstandszyklus' mit etablierten Prüfstandszyklen	61
4.3.1 Charakteristische Eigenschaften	61
4.3.2 Statistische Vergleiche	61
4.3.3 Analyse von Geschwindigkeit- vs. Geschwindigkeit * Beschleunigung (v- vs. v*b-Diagramme)	69
4.4 Weitere Fahrzyklen	72
4.5 Streckenemissionen verschiedener Prüfstandszyklen	82
4.6 Vergleich zwischen „real-world“-Emissionsverhalten und Prüfstandsemission im MOBINET-Zyklus	85
4.7 Zusammenfassung	91
5 Vorhersagbarkeit des realen Emissionsverhaltens mittels verschiedener Emissionskennfelder	93
5.1 Beschreibung des Emissionsverhaltens für die MOBINET-Fahrkurve durch verschiedene Kennfeld-Basissätze und Vergleich mit „real-world“-Emissionen	93
5.2 Einflussfaktoren auf die Beschreibung des Emissionsverhaltens durch Emissionskennfelder	96
5.3 Vorhersagbarkeit des Emissionsverhaltens durch das Emissionskennfeld ONBOARD	98
5.4 Zusammenfassung	102
6 Einordnung der Abgasemissionen in das Gesamt-Emissionsszenario	105
6.1 Überprüfung von Emissionsberechnungsmodellen	105
6.2 Emissionsspannbreiten aktueller Fahrzeuge	108
6.3 Vergleich der streckenbezogenen Emissionen für unterschiedliche Antriebskonzepte und Trendanalyse im Bereich von Dieselmotoren	111

6.4	Notwendigkeit der Speziation von NO und NO ₂ bei der Beschreibung der Stickoxidemissionen	117
6.4.1	Resultate der Prüfstandsmessungen mit der MOBINET Stickoxidanalytik	118
6.4.2	Luftchemische Konsequenzen	121
6.5	Zusammenfassung	123
7	Emissionen nicht-reglementierter Abgaskomponenten: Aldehyde, Ammoniak und Distickstoffoxid	125
7.1	Aldehyde	125
7.2	Ammoniak	127
7.3	Distickstoffoxid (Lachgas)	129
7.4	Zusammenfassung	130
	Teil 2 Luftchemische Bewertungen	131
8	Luftchemische Folgewirkungen unterschiedlicher Emissionsmixe	133
8.1	Bewertungsmaßstäbe für Kohlenwasserstoff-Mixe	134
8.2	Bewertung von Abgasmixen mittels MIR-Skala	140
8.3	Zusammenfassung	145
9	Beschreibung der Troposphärischen Ozonbildung mittels photochemischer Reaktionsmodelle	147
9.1	Atmosphärenchemische Reaktionszyklen	147
9.2	Steady-State-Betrachtung des atmosphärischen Radikalbudgets und der Ozonproduktion	151
9.3	Beschreibung der photochemischen Umwandlungsprozesse durch das Boxmodell MCM-3	159
9.3.1	Anwendungsbeispiel: Der Münchener Immissionsdatensatz	159
9.3.2	Vergleiche von verschiedenen gemessenen und berechneten Ozonproduktionsraten	161
9.3.3	Darstellung wichtiger Einflußgrößen für die Ozonproduktion	164

9.3.3.1	RO ₂ /HO ₂ -Verhältnisse	167
9.3.3.2	RO ₂ -Bildungseffizienz α	176
9.3.3.3	Zahl der pro Abbauschritt gebildeten Ozonmoleküle	
	$n_{O_3}^{MCM}$	177
9.3.3.4	Einfluß der Kenngrößen auf die „Netto“-Ozonbildung	179
9.3.4	Methoden zur experimentellen P(O ₃)-Bestimmung	182
9.3.5	Darstellung der Modellresultate mittels EKMA-Plots	188
9.3.5.1	Bewertung atmosphärischer Mixe mittels Reaktivitätsansatz	198
9.3.5.2	Konsequenzen für Ozonreduktionsstrategien	204
9.3.6	Grenzen der mixunabhängigen P(O ₃)-Betrachtungsweise	207
9.3.6.1	Einfluss der CO-Chemie	208
9.3.6.2	Einfluss der Formaldehyd-Chemie	210
9.3.6.3	Ozonolyse und zusätzliche OH-, HO ₂ - und RO ₂ - Produktion	212
9.3.6.4	Einfluß der HONO-Chemie	214
9.3.7	Untersuchungen zur photochemischen Alterung	217
9.4	Zusammenfassung	225
Teil 3 Zeitliche Entwicklungen und Perspektiven verkehrsbedingter Schadstoffe		227
10 Einfluss der Abgasemissionen auf die Luftqualität		229
10.1	Stickoxide	229
10.1.1	Trends	229
10.1.2	Atmosphärenchemische Einflüsse auf die innerstädtischen NO ₂ - Konzentrationen	233
10.1.3	Abschätzung innerstädtischer Immissionskonzentrationen von NO ₂ anhand des O _x -Konzeptes	233
10.1.4	Langzeittrend der städtischen NO ₂ -Jahresmittel	235
10.2	Kohlenmonoxid	247
10.3	Kohlenwasserstoffe	249
10.4	Zusammenfassung	251

11 Verhältnisse von VOC, CO und NO_x aus Emissions- und Immissionsstudien	253
11.1 VOC/CO-Verhältnisse	253
11.2 VOC/NO _x -Verhältnisse	258
11.3 Zusammenfassung	266
12 Bestimmung der Beiträge von Benzin- und Dieselfahrzeugen für ein aktuelles städtisches Immissionsszenario (Bezugsjahr 2008/2009)	268
12.1 Bestimmung der VOC-Beiträge durch CMB-Analyse	273
12.2 Kalkulation des NO/NO ₂ -Verhältnisses aus Tunnelmessungen	275
12.3 Bestimmung der Anteile an Benzin- und Dieselfahrzeugen im Rheinfahrtunnel aus den Emissionsmessungen	276
12.4 Kalkulation der Beiträge von Benzin- und Dieselfahrzeugen an der im Rheinfahrtunnel gemessenen NO _x -Konzentration	279
12.5 Zusammenfassung	280
13 Resümee	281
14 Ausblick	283
15 Literatur	284
16 Anhang	299
17 Register	310

1 Einleitung

Zum Startzeitpunkt des BMBF-Leitprojektes MOBINET „Mobilität im Ballungsraum München“ im Jahr 1998 existierten für den Bereich der Pkws in Deutschland lediglich Emissionskennfelder für Nicht-Kat-Fahrzeuge sowie für EURO-1-Fahrzeuge. Da die EURO-1-Kennfelder das Emissionsverhalten von Fahrzeugen mit Abgasreinigungstechnologie auf dem Stand der späten achtziger Jahre widerspiegeln, konnte mit den bis dato vorhandenen Emissionskennfeldern allein keine adäquate Beschreibung des Abgasausstoßes der zum Meßzeitraum aktuellen Münchener Pkw-Zusammensetzung durchgeführt werden. Die vom Forschungszentrum Jülich durchgeführten Arbeiten dienten daher dem Ziel, erstmals für ein Kat-Fahrzeug (Ford Mondeo, D4-Norm) mit moderner Abgasreinigungstechnologie Emissionskennfelder für die gesetzlich reglementierten Substanzen Gesamt-Kohlenwasserstoffe, CO , NO_x sowie für CO_2 zu erstellen. Die Basis für die erstellten Emissionskennfelder bildete dabei ein zeitlich hochaufgelöster Datensatz, gewonnen aus Onboard-Messungen des Abgasausstoßes des Messfahrzeugs im realen Münchener Straßenverkehr. Für die lufthygienische und luftchemische Bewertung der Auswirkungen von verkehrsverflüssigenden Maßnahmen sind solche Emissionskennfelder unerlässlich. Sie beschreiben den von der Fahrsituation abhängigen momentanen Emissionsausstoß und sind Grundlage für die Beschreibung des Abgasausstoßes im Münchener Straßennetz mit Hilfe eines Verkehrsflussmodells.

Bislang basieren die Kalkulationen zum Emissionsausstoß [INFRAS 1999, 2004] der aktuellen Fahrzeugflotte sowie zum Beitrag des Verkehrs an den anthropogenen Emissionen ausschließlich auf Dynamometermessungen an Fahrzeugprüfständen, bei denen der Abgasausstoß unter vorgegebenen Prüfstandszyklen bestimmt wird. Derartige Prüfstandsuntersuchungen sind unverzichtbar bei der Zertifizierung von Neufahrzeugen unter normierten Rahmenbedingungen. Es gibt allerdings in der Literatur eine Reihe von Hinweisen [Kelly und Groblicki 1993; Lenaers 1996; De Vlieger 1997], dass diese Methode kein zuverlässiges Abbild des Emissionsausstoßes unter realen Verkehrsbedingungen liefert. Eine Untersuchung dieses Zusammenhanges unter normierten Rahmenbedingungen fehlt bisher und war ein weiterer wesentlicher Untersuchungsgegenstand dieses Projektes.

Ein weiteres Ziel der Arbeiten bestand in der Einordnung der Emissionsverhaltens des MOBINET-Fahrzeugs in ein Ensemble von Pkws mit moderner Abgasreinigung. Diese Arbeiten wurden an den Emissionsprüfständen der RWTÜV Fahrzeug GmbH in Essen durchgeführt (mittlerweile integriert in die TÜV Nord Gruppe Essen und Hannover). Bei den Untersuchungen wurde zunächst das Jülicher Onboard-System mit der Prüfstandsanalytik des RWTÜV interkalibriert. Anschließend wurde ein

Ensemble von 9 Fahrzeugen am Prüfstand mit der Jülicher Onboard-Analytik vermessen.

Im zweiten Teil der Untersuchungen wird anhand verschiedener Emissionsszenarien (anthropogen bzw. biogen dominiert) eine eingehende luftchemische Einordnung der verkehrsbedingten Emissionen in das Gesamt-Umfeld der photochemischen Oxidantienbildung vorgenommen. Zu diesem Zweck wird zunächst ein Literaturüberblick gegeben und prinzipielle Zusammenhänge dargestellt. Im weiteren Verlauf werden unterschiedliche Szenarien mit Hilfe eines aktuellen luftchemischen Boxmodelles (MCM-3 [Jenkin et al. 2003]) miteinander verglichen und geeignete Wirkungsparameter entwickelt.

Der dritte, lufthygienische Teil der Untersuchungen stellt zunächst die zeitliche Entwicklung der Konzentrationen relevanter gasförmiger Schadstoffe in Ballungsgebieten dar. Es kann anhand des Emissionsverhaltens von Pkw-Dieselfahrzeugen mit Oxidationskatalysator beispielhaft aufgezeigt werden, dass es notwendig ist, neue ingenieurtechnische Entwicklungen auf dem Gebiet der Abgasreduktion nicht nur vor dem Hintergrund geltender lufthygienischer Grenzwertbefüllungen zu betrachten, sondern immer auch die teilweise komplexen luftchemischen Wechselwirkungen ebenfalls mit ins Kalkül zu ziehen.

Teil 1

Onboard-Untersuchungen zum Abgasausstoß von Fahrzeugen im realen Straßenverkehr und Vergleiche mit Prüfstandsmessungen

2 Experimentelle Grundlagen

2.1 Das Messfahrzeug

Als Messfahrzeug wurde ein Ford Mondeo (Baujahr 2000, 85 kW, 3-Wege-Kat, Abgasnorm D4) mit umfassender Abgasanalytik ausgerüstet [Klemp et al. 2002], vgl. Tabelle 1. In Abbildung 1 ist eine Prinzipskizze des experimentellen Aufbaus dargestellt.

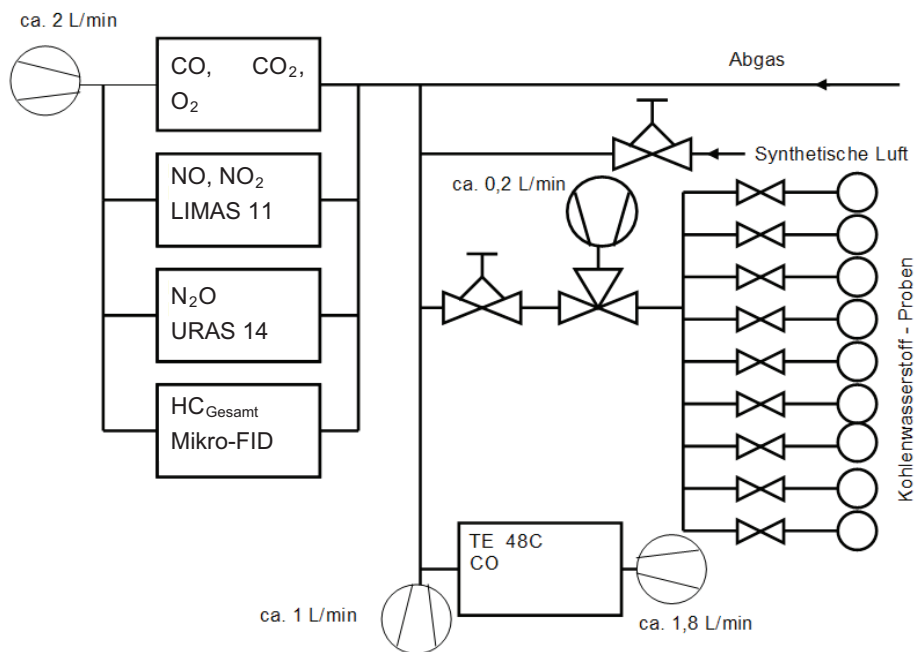


Abbildung 1: Schematischer Aufbau und Gaslaufplan für die im MOBINET-Fahrzeug verwendete Abgasanalytik. Die Messung erfolgt im Nebenstrom durch Entnahme eines Abgasstromes von 5 L/min aus dem zweiten Auspufftopf des Messfahrzeugs.

Hinter dem Katalysator wird aus dem zweiten Auspufftopf des Messfahrzeugs kontinuierlich ein Abgasstrom von 5 L/min angesaugt und analysiert. Bei der Konzeption des mobilen Meßsystems wurde insbesondere dafür Sorge getragen, dass für alle gemessenen Substanzen die direkte Übertragbarkeit der Resultate zu dem Standard-Messverfahren CVS (**C**onstant **V**olume **S**ampling) gegeben ist. Das an Abgasprüfständen übliche CVS-Verfahren vermeidet die Kondensation des Wasserdampfs im erkaltenden Abgas, indem die jeweilige Gesamt-Abgasmenge mit variablen Mengen an Außenluft in einem Verdünnungstunnel heruntergemischt wird

(typische Verdünnungsverhältnisse 10:1), an dessen Ausgang eine leistungsfähige Pumpe einen konstanten Volumenstrom erzeugt. Im Gegensatz zum CVS-Verfahren kann bei der Jülicher MOBINET-Analytik auf die Verwendung eines großvolumigen Verdünnungstunnels zur Herabsetzung des Taupunkts verzichtet werden, da das im Nebenstrom gezogene Abgas (ca. 5 L/min) bereits unmittelbar hinter dem Entnahmepunkt mittels einer Kühlfalle getrocknet wird. Entscheidende Vorteile dieser Vorgehensweise bestehen sowohl in einer wesentlichen Kosten- und Gewichtsersparnis für das Messsystem, als auch in einer Steigerung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses, da für die Erstellung von Sekundendaten auf den sonst üblichen Verdünnungsschritt verzichtet werden kann. Im Falle von diskontinuierlichen Probennahmen wurden aus Gründen der Vergleichbarkeit der Resultate die variablen Verdünnungsbedingungen des CVS-Verfahrens simuliert (vgl. Kapitel 2.3).

Substanz	Messprinzip	Gerät	Zeitauflösung
Kohlenmonoxid (CO)	IR-Absorption	URAS 14, ABB Corp.	1 s (online)
Kohlenmonoxid (CO)	IR-Absorption	TE48, Thermo Instruments	1 s (online)
Kohlendioxid (CO ₂)	IR-Absorption	URAS 14, ABB Corp.	1 s (online)
Distickstoffmonoxid (N ₂ O)	IR-Absorption	URAS 14, ABB Corp.	1 s (online)
Stickstoffmonoxid (NO)	IR-Absorption	URAS 14, ABB Corp.	1 s (online)
Stickstoffmonoxid (NO)	UV-Absorption	LIMAS 11, ABB Corp.	1 s (online)
Stickstoffdioxid (NO ₂)	UV-Absorption	LIMAS 11, ABB Corp.	1 s (online)
Sauerstoff (O ₂)	Magnetomechanik	MAGNOS 16, ABB Corp.	1 s (online)
Kohlenwasserstoffe integral (HC-Gesamt) ¹	Flammenionisation	FID, ABB Corp.	1 s (online)
Kohlenwasserstoffe (VOC; C ₂ – C ₁₃)	Flammenionisation	GC 6890, Agilent	10 – 60 s (offline)

Tabelle 1: Messgrößen im Abgas

¹ Anders als es die übliche Bezeichnung „HC-Gesamt“ suggerieren könnte, erfassen die Resultate der sekundenbasierten Mikro-FID-Messungen (HC-Gesamt) nicht nur die Emissionen reiner Kohlenwasserstoffe (HC), sondern auch die oxigenierter Substanzen, d. h. sie bestimmen den vollständigen Gehalt flüchtiger organischer Substanzen in einer Probe. Weitere verwendete Bezeichnungen sind „TOC“ (Total Organic Carbon) und „VOC“ (Volatile Organic Carbon). Im Unterschied zu „NMHC“ (non-Methane Hydrocarbons) schließen die genannten Bezeichnungen Methan mit ein.

2.2 Erstellung von Sekundendaten

Kohlenmonoxid (CO), Stickstoffmonoxid (NO), Distickstoffdioxid (N_2O) und Kohlendioxid (CO_2) werden mit kommerziell verfügbaren IR-Gasanalysatoren vermessen (URAS 14, ABB Corp.). Niedrige Mischungsverhältnisse von CO werden zusätzlich durch einen umgebauten Spurengasanalysator (TE-48, Thermo Instruments) nachgewiesen. Der O_2 – Gehalt im Abgas wird zur Kontrolle des momentanen Lambda-Wertes mit einer magnetomechanischen Sonde bestimmt (MAGNOS 16, ABB Corp.). NO – und NO_2 –Konzentrationen werden durch UV-Absorption nachgewiesen (LIMAS 11, ABB Corp.). Die Gesamt-Kohlenwasserstoffmenge (Gesamt- VOC) wird durch ein FID-System gemessen (FID, ABB Corp.). Zum Einbau in das Messfahrzeug vgl. Abbildung 2 und Abbildung 3.

Küvettenvolumina und Gasdurchflüsse der verwendeten Meßsysteme wurden so gewählt, dass Ansprechzeiten (T_{90}) im Bereich einer Sekunde erzielt werden konnten. Auf diese Weise konnte sichergestellt werden, dass die tatsächliche Variabilität der Spurengasverläufe in Abhängigkeit von der Fahrsituation anhand von Sekundendaten widergespiegelt wird (abgesehen von einer nachträglich korrigierbaren Zeitdifferenz zwischen Fahrparameteränderung (z. B. Beschleunigung²) und damit einhergehender Änderung in den Spurengaskonzentrationen). Weg, Geschwindigkeit und Beschleunigung werden aus dem Signalverlauf eines Drehgebers (1250 Impulse/Umdrehung) am Hinterrad des Messfahrzeugs abgeleitet, (vgl. Abbildung 4) und als Sekundenmittelwerte abgespeichert. Der Benzinverbrauch (PLU 401-108, Pierburg) und das Signal des Luftmassensensors werden ebenfalls sekundlich vom Datenaufnahmesystem aufgezeichnet. Sekündliche Emissionswerte für CO , CO_2 , NO , NO_2 und Gesamt- VOC in g/s und in g/km werden aus den Mischungsverhältnissen unter Verwendung des vor dem Luftfilter bestimmten Gesamtgasflusses (gemessen vom Luftmassensensor) berechnet. NO_x ergibt sich als Summe von NO und NO_2 . Zusätzlich wird die massenflussabhängige Zeitverschiebung zwischen Motorauslasszeitpunkt und Analysezeitpunkt korrigiert.

² Eine detaillierte Analyse dieser Zusammenhänge findet sich bei [Ajtay et al. 2005].

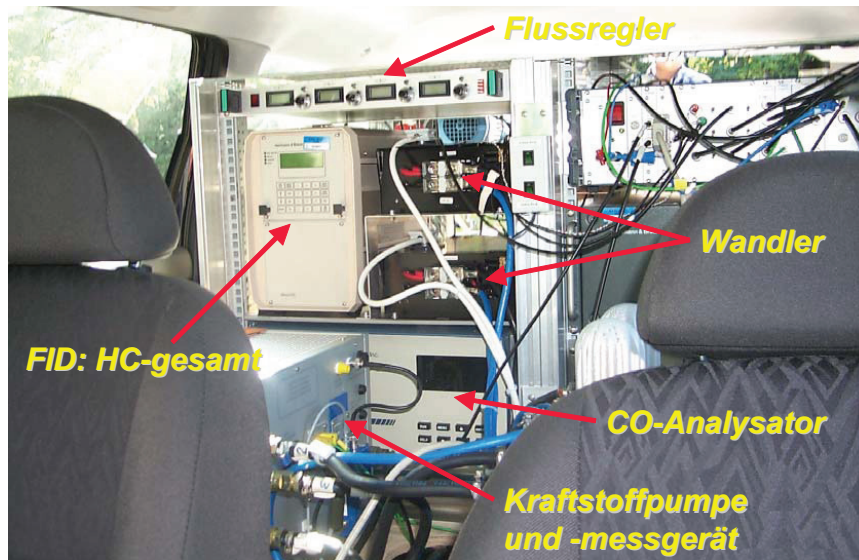


Abbildung 2: Blick in den hinteren Teil (links) des Messfahrzeuges. Hochgenaue Kraftstoffdurchflussmessung PLU 401-108 (Pierburg Corp.); CO-Analysator TE 48C (Thermo Electron Corp.) für niedrigste CO-Abgaskonzentrationen (< 5 ppm); DC/AC Spannungswandler (12V DC / 220V AC) zur Spannungsversorgung der eingesetzten Messsysteme, Gesamtleistung: ca. 1000 W; Micro-FID-System zur Analyse des HC-Gesamt-Mischungsverhältnisses mit Sekundenauflösung (ABB Corp.); Regelelektronik für Flussregler

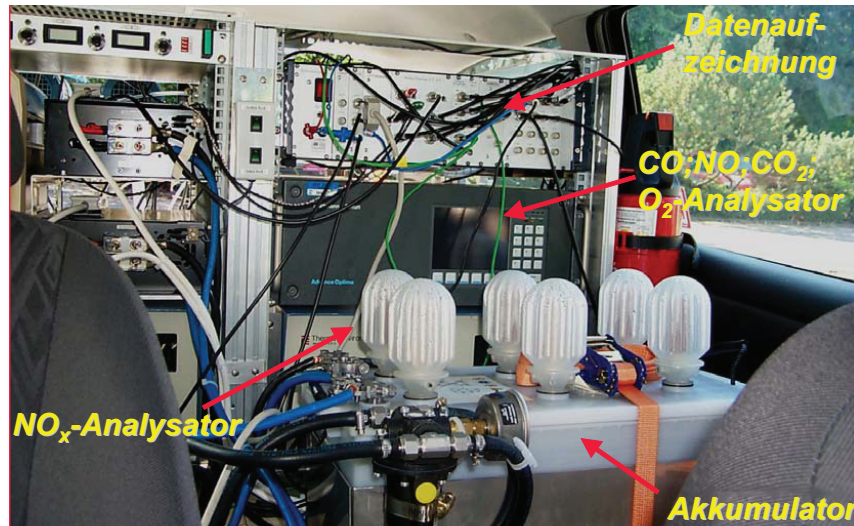


Abbildung 3: Blick auf die Rücksitzbank (rechts) des Messfahrzeuges. Akkumulator (300 Ah) zur Stromversorgung der MOBINET-Analytik im Onboard-Betrieb; NO_x – Analysator TE-42 mit Molybdän-Konverter zur Umwandlung von NO_2 in NO und Nachweis mittels Chemilumineszenz (später ersetzt durch LIMAS 11 (ABB Corp.)), direkter spektroskopischer Nachweis von NO und NO_2 im UV; URAS 14 Advance Optima (ABB Corp.) 4-Kanal NDIR-Analysator (CO, NO, CO_2 , N_2O) und O_2 -Detektor; Datenaufzeichnung DASYLab®



Abbildung 4: Bild des Messfahrzeuges. Am rechten Hinterrad ist der Drehgeber für die Erfassung der Wegstrecke zu sehen.

2.3 Proportionale Probennahme der Kohlenwasserstoff-Kanisterproben

Neben den zuvor aufgelisteten Sekundendaten werden während der Onboard-Untersuchungen auch diskontinuierliche Messungen differenzierter Kohlenwasserstoffe (Kanisterproben) durchgeführt. Zu diesem Zweck werden zuvor evakuierte Edelstahlbehälter (Silcosteel®, RESTEK) mit Abgasproben befüllt (vgl. Abbildung 5, Sammelzeit ca. 20 s) und später im Labor analysiert [Schmitz 2000, 2001].

Zur Sicherstellung der Proportionalität der Probenahme wird das Abgas in unterschiedlichem Ausmaß mit synthetischer Luft verdünnt (vgl. Abbildung 1), so dass die Verdünnung stets umgekehrt proportional zum Gesamtabgasstrom erfolgt³. Auf diese Weise ist sichergestellt, dass die im Abgas-Nebenstrom gezogenen Kanisterproben der MOBINET-Analytik die gleichen Mischungsverhältnisse besitzen

³ Dieses Verfahren stellt eine Weiterentwicklung der in [Schmitz et al. 2000] und [Mittermaier et al. 2004] für Prüfstandsmessungen beschriebenen NMVOC-Nachweismethode dar (NMVOC (Non Methane Volatile Organic Compounds); im Folgenden abgekürzt „VOC“ bezeichnet). Eine Beschreibung der Einsatzmöglichkeiten des Jülicher GC-Systems findet sich bei [Mittermaier et al. 2003].

wie die während des gleichen Zeitintervalls im Hauptstrom gezogene Kanisterproben bei Verwendung der CVS-Methode. Die Ansteuerung des Regelventils (schneller Flow-Controller (Fa. Brooks), Ansprechzeit ca. 0,1 s) zur Verdünnung des Abgases mit synthetischer Luft erfolgt durch eine DASyLab[®]-Routine, die als Eingangsgröße den momentanen Spannungswert des Luftmassensensors besitzt. In Abbildung 6 ist als Beispiel die Kanisterprobenahme während eines Prüfstandszyklus an den Prüfständen des RWTÜV in Essen dargestellt.



Abbildung 5: Blick in den Kofferraum des Messfahrzeuges mit den Silcosteel-Behältern zur Probenahme für die Kohlenwasserstoff-Analytik.

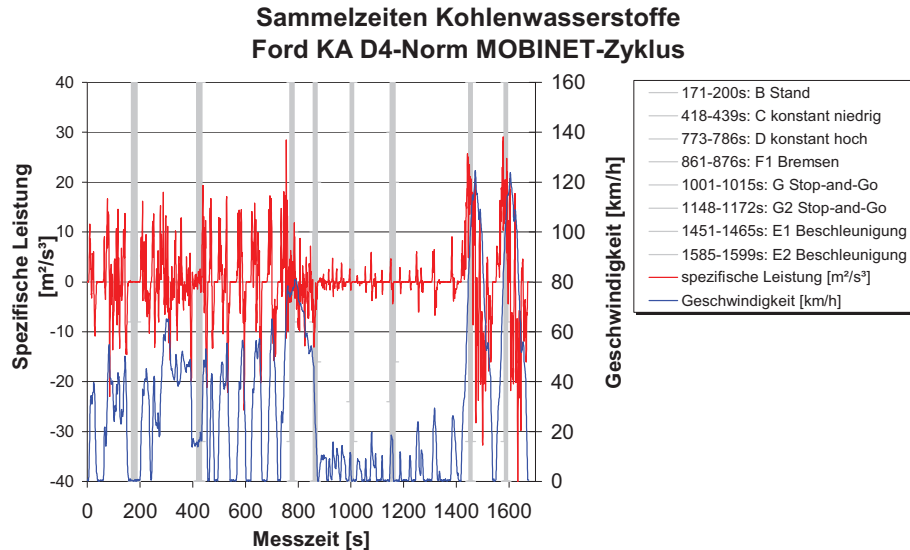


Abbildung 6: Beispiel für diskontinuierliche Probennahme (Kanisterproben), Fahrzeug: Ford Ka, 3-Wege-Kat, D-4-Norm, Baujahr 2003, vgl. Tabelle 2. Dargestellt sind spezifischer Leistungsverlauf und Geschwindigkeitsverlauf für eine Prüfstandsmessung im MOBINET-Zyklus (vgl. Kapitel 4.2). Die Zeitintervalle für die Probennahme (graue Balken) der Kanisterproben wurden anhand der Fahrparameter des MOBINET-Zyklusses festgelegt. Die nebenstehende Legende beschreibt die Zeitintervalle der Probennahme sowie die spezifischen Eigenschaften der Fahrsituation.

2.4 Gaschromatographische Analyse

2.4.1 Das gaschromatographische System

$C_2 - C_{13}$ -Kohlenwasserstoffe werden mittels Hochleistungs-Gaschromatographie mit Flammenionisationsdetektion (HRGC-FID) und einer eigens entwickelten kryogenen Anreicherungseinheit [Schmitz et al. 1997; Schmitz et al. 2000; Mittermaier und Klemp 2004] nachgewiesen und gemessen (vgl. Abbildung 7).

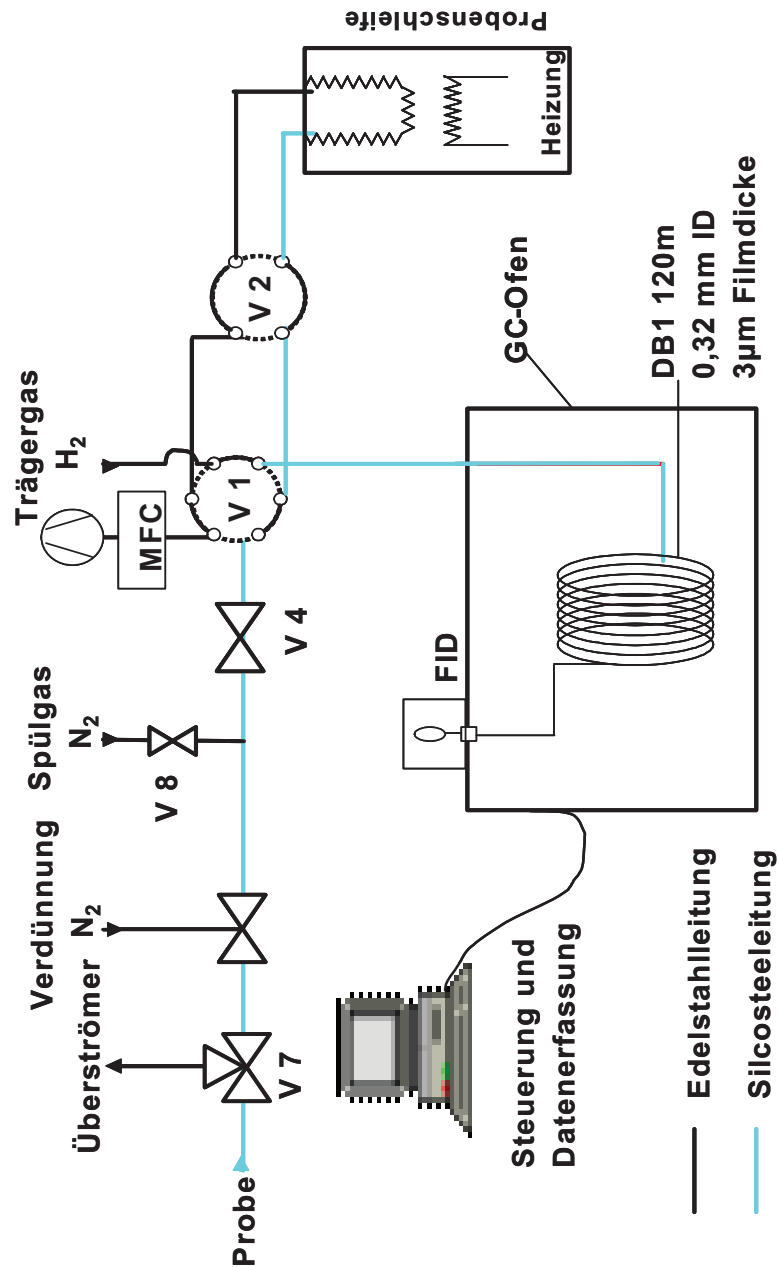


Abbildung 7: Flussschema des verwendeten GC-Systems. Zur Verringerung des Wasserdampfgehaltes der Probenluft wird das Abgas in den Kanistern mit synthetischer Luft verdünnt und auf ca. 3 bar aufgepumpt. Die Anreicherung erfolgt druckfrei mit 80 mL/min; überzählige Probenluft wird über den Überströmer abgeführt.

Als Basis des Analysesystems dient ein kommerzieller Gaschromatograph (GC 6890, Fa. Agilent) mit Flammenionisationsdetektor (FID). Zusätzlich verfügt das Gerät über einige programmierbare Ventile und Heizzonen. Die gesamte für den vollautomatischen Betrieb notwendige Zeitsteuerung des Systems erfolgt über eine externe Steuereinheit. Die Gasflüsse während der Analyse werden über ein aus drei Mehrwegeventilen (Fa. Valco) bestehendes Ventilsystem gesteuert. Die Ventile werden auf 125 °C beheizt, um mögliche Verluste der höheren Kohlenwasserstoffe durch Wechselwirkungen mit der Metalloberfläche des Ventils zu minimieren und die Reproduzierbarkeit der Messungen zu erhöhen. Die Regelung der Heizleistung wird über den programmierbaren Regelkreis des GC 6890 vorgenommen. Über das zentrale Ventil V1 (ein 6/2-Wegeventil) werden der Probengasfluss und das Trägergas (H_2) geführt. Das Ventil V2 (ein 4/2-Wegeventil) trennt die Probenschleife vom Trägergas bzw. von der Probenluft ab. Ventil V3 (ein 4/2-Wegeventil) ermöglicht einen Rückspülvorgang der Trennsäule. Die Ansaugleitung und alle mit dem Probengas in Berührung kommenden Leitungen (in Abbildung 7 durch blaue Linien dargestellt) bestehen aus silanisiertem Edelstahl. Dieses Material zeigt keine Wechselwirkung mit aromatischen Verbindungen, wie sie zum Beispiel bei der Verwendung von Edelstahlrohren beobachtet wird.

Die notwendige Aufkonzentration der Kohlenwasserstoffe wird durch Kondensation der in der Probe enthaltenen Spurengase bei der Temperatur flüssigen Stickstoffs erzielt. Diese kryogene Anreicherung wird in einem U-förmigen, silanisierten Edelstahlrohr (1/8", Silcosteel, Fa. Restek) durchgeführt. Die Anreicherungsschleife steckt im Flansch eines teilweise mit flüssigem Stickstoff gefüllten Dewars (TRI 1, Fa. Air Liquide) und befindet sich oberhalb des Flüssigkeitsspiegels im Gasraum. Die Temperatur im Flansch beträgt etwa -160 °C bis -170 °C, bedingt durch die Verdampfung des flüssigen Stickstoffs, und zwar unabhängig vom Füllstand des Dewars. Für eine Anreicherung der leicht siedenden C_2 -Kohlenwasserstoffe ist diese Temperatur noch zu hoch, so dass durch zusätzliches Verdampfen des flüssigen Stickstoffs die Temperatur im Flansch auf ca. -190 °C abgesenkt werden muss. Dies geschieht mit einem Heizwiderstand, der unmittelbar über dem Boden des Dewars platziert ist. Etwa 10 min vor Beginn der Anreicherung der Luftprobe wird der Heizwiderstand eingeschaltet. Auf diese Weise entwickelt sich ein Strom kalten Stickstoffgases, welcher die Anreicherungsschleife gleichmäßig umspült. Der Fluss durch die Sammelschleife wird während des Anreicherungsintervalls von 10 min mittels eines Massenflusscontrollers (MFC) konstant auf 80 mL/min gehalten. Die Anreicherungsschleife ist mit feinen Glasperlen (80/100 Mesh; Fa. Alltech) gefüllt. Dadurch wird zum einen der Flusswiderstand durch die Anreicherungsschleife erhöht und zum anderen das Volumen, in dem die Substanzen ausgefroren werden, auf etwa 1 ml verkleinert. Die Erhöhung des Flusswiderstandes hat einen Druck-

gradienten in der Schleife zur Folge, der bewirkt, dass der in der Probe vorhandene Stickstoff gar nicht und der Sauerstoff nur teilweise kondensieren können. Der Rest des Sauerstoffs und andere leicht siedende Spurenstoffe, deren Siedepunkte deutlich niedriger als der von Ethen liegen⁴, werden durch Evakuieren der Schleife (Schließen des Ventils V4) nach Beendigung des Anreicherungs Vorgangs von der Probe getrennt. Von außen ist das Rohr mit einem Mantelheizleiter (15 Ω /m; Fa. Philips) umwickelt. Durch geeignete Variation der Wicklungsdichte des Heizleiters ist ein gleichmäßiges Aufheizen der darin befindlichen Probe gewährleistet. Die Injektion der Probe erfolgt bei einer Temperatur von 80 °C. Nach der Injektion wird die Schleife mit Stickstoff (N₂ 5.0) rückgespult (Öffnen der Ventile V7 und V8) und bei einer Temperatur von 100 °C ausgeheizt. Die Ausheiztemperaturen werden über einen Messregler (Fa. Digitemp) gesteuert. Der Messfühler für diese Steuerung befindet sich am tiefsten und damit kältesten Punkt der Anreicherungsschleife, um eine vollständige Entleerung zu gewährleisten. Zusätzlich wird die Anreicherungstemperatur mit einem Widerstandsthermometer (PT100) überwacht und aufgezeichnet. Somit kann auch später kontrolliert werden, ob die Temperatur beim Anreicherungs Vorgang ausreichend niedrig war, um die leicht siedenden Komponenten zurückzuhalten.

Zur Trennung der Kohlenwasserstoffe wird eine DB1 Kapillarsäule (Fa. J&W) mit einer Länge von 90 m, einem Innendurchmesser von 0,32 mm und 3 μ m Filmdicke verwendet. Da die stationäre Phase aus einem unpolaren Material besteht, korrelieren die Retentionszeiten im Wesentlichen mit den Siedepunkten der zu trennenden Kohlenwasserstoffe. Die Trennleistung der Säule wird durch ein geeignetes Temperaturprogramm optimiert: Nach der Injektion wird die Säule zunächst für 5 min isotherm bei -60 °C betrieben und dann mit einer Rate von 4 °/min bis auf 180 °C aufgeheizt. Anschließend wird die Säule für 12 min bei 200 °C ausgeheizt. Am Ende der Analyse wird der GC-Ofen wieder auf die Starttemperatur von -60 °C abgekühlt und eine neue gaschromatographische Analyse gestartet.

Der Nachweis der getrennten Stoffe erfolgt mit einem Flammenionisationsdetektor (FID). Die Detektorsignale werden mit einem Elektrometer verstärkt und in Form einer Spannung ausgegeben. Die Detektorsignale werden mit einem Interface (PE-Nelson 970; Fa. Nelson) digitalisiert und mit 5 Hz aufgezeichnet. Die Datenaufzeichnungssoftware ermöglicht unter anderem auch die Auswertung der Chromatogramme.

⁴ Ethen hat von den analysierten Substanzen den niedrigsten Siedepunkt, bp = -104 °C.

2.4.2 Kalibrationen

Die Empfindlichkeit des GC-Systems wurde regelmäßig anhand der experimentell bestimmten Massenresponsefaktoren (MRF) eines 74-Komponenten-Eichstandards reiner Kohlenwasserstoffe (HC) (vgl. Abbildung 8, Apel-Riemer Environmental, Inc., Denver CO, USA) überprüft.

Der Massenresponsefaktor MRF_i einer Substanz i ist gegeben als

$$MRF_i = \frac{FE_i}{\mu_{HCi} \cdot MW_{HCi}}, \quad (2.1)$$

wobei FE_i das zugehörige Integral der Peakfläche im Chromatogramm darstellt (vgl. z. B. Abbildung 8), μ_{HCi} ist das bekannte Mischungsverhältnis des Kohlenwasserstoffes HC_i im Eichstandard und MW_{HCi} beschreibt das Molekulargewicht von HC_i in $[g/mol]^5$. Die Regressionsanalyse der gemessenen Peakflächen gegen $\mu_{HCi} \cdot MW_{HCi}$ liefert einen mittleren Massenresponsefaktor, der zur Kalkulation der Mischungsverhältnisse aller in den Kanistern nachgewiesenen Kohlenwasserstoffe verwendet wurde. Ausnahmen sind Ethin und eine Reihe von oxigenierten Verbindungen, wie sie insbesondere im Dieselabgas auftreten, für die jeweils separate Massenresponsefaktoren bestimmt wurden. Es zeigte sich, dass der so bestimmte mittlere Massenresponsefaktor über die gesamte Messperiode in München (ca. 3 Monate) Schwankungen von weniger als 5 % aufwies.

Die Retentionszeiten der einzelnen Substanzen wurden bestimmt durch Einspritzen der reinen Substanzen, durch Abgleich mit den entsprechenden Retentionszeiten des 74-Komponenten-Standards und mit Hilfe einer selbstgebauten Diffusionsquelle [Konrad und Volz-Thomas 2000].

⁵ Die Einheiten ppb und $\mu g/m^3$ bzw. ppm und mg/m^3 können bei 20 °C ineinander umgerechnet werden über die Formeln: $1 \text{ ppb} = \frac{MW}{24 \text{ g/mol}} \frac{\mu g}{m^3}$ bzw. $1 \text{ ppm} = \frac{MW}{24 \text{ g/mol}} \frac{mg}{m^3}$

mit MW = Molmasse der Substanz in g/mol. Beispielsweise entspricht jeweils 1 ppb bei CH_4 : $0,67 \mu g/m^3$, CO: $1,17 \mu g/m^3$, CO_2 : $1,83 \mu g/m^3$, NO: $1,25 \mu g/m^3$, NO_2 : $1,92 \mu g/m^3$, O_3 : $2 \mu g/m^3$

Nr.	Zeit	Substanz	Nr.	Zeit	Substanz
1	8,68	Ethen	38	47,07	2-Methylhexan
2	9,52	Ethin	39	47,29	2,3-Dimethylpentan
3	9,89	Ethan	40	47,63	3-Methylhexan
4	17,61	Propen	41	47,82	Cyclohexen
5	18,13	Propan	42	48,22	1,3-Dimethylcyclopentan (cis)
6	21,53	Propin	43	48,35	1-Hepten
7	24,64	2-Methylpropan	44	49,01	Heptan
8 / 9	26,99	1-Buten / i-Buten	45	49,88	2,3-Dimethyl-2-penten
10	27,38	1,3-Butadien	46	50,64	Methylcyclohexan
11	27,80	Butan	47	52,15	2,3,4-Trimethylpentan
12	28,77	trans-2-Buten	48	52,55	Toluol
13	29,96	cis-2-Buten	49	52,80	2-Methylheptan
14	31,68	1,2-Butadien	50	52,91	4-Methylheptan
15	33,87	2-Methylbutan	51	53,26	3-Methylheptan
16	35,01	1-Penten	52	54,62	Octan
17	35,52	2-Methyl-1-buten	53	57,70	Ethylbenzol
18	35,84	Pentan	54 / 55	58,10	m/p-Xylol
19	36,18	Isopren	56	59,09	Styrol
20	36,42	trans-2-Penten	57	59,37	o-Xylol
21	36,97	cis-2-Penten	58	59,72	Nonan
22	37,31	2-Methyl-2-buten	59	60,91	i-Propylbenzol
23	38,39	2,2-Dimethylbutan	60	62,03	a-Pinen
24	39,64	Cyclopenten	61	62,36	Propylbenzol
25 / 26	40,47	Cyclopentan / 2,3-Dimethylbutan	62	62,64	3-Ethyltoluol
27	40,74	2-Methylpentan	63	62,77	4-Ethyltoluol
28	41,71	3-Methylpentan	64	62,98	1,3,5-Trimethylbenzol
29	42,02	2-Methyl-1-Penten	65	63,60	2-Ethyltoluol
30	42,81	Hexan	66 / 67	64,26	1,2,4-Trimethylbenzol / t-Butylbenzol
31	43,10	trans-2-Hexen	68	64,42	Decan
32	43,72	cis-2-Hexen	69	65,68	1,2,3-Trimethylbenzol
33	44,16	1,3-Hexadien (trans)	70	66,38	Indan
34	44,30	Methylcyclopentan	71	66,65	1,3-Diethylbenzol
35	44,76	2,4-Dimethylpentan	72	66,98	1,4-Diethylbenzol
36	46,25	Benzol	73	67,06	Butylbenzol
37	46,86	Cyclohexan	74	68,76	Undecan

Tabelle 2a: Retentionsdaten und Peakzuordnung des 74-Komponenten-Standards (Chromatogramm in Abbildung 8).

Nr.	Zeit	Substanz	Nr.	Zeit	Substanz
A	25,04	Acetaldehyd	N	42,76	Ethylacetat
B	26,88	Methanol	O	45,82	Isopropylacetat
C	32,20	Ethanol	P	45,89	1-Butanol
D	33,78	Aceton	Q	48,74	n-Propylacetat
E	34,00	Propanal	R	50,26	Isobutylmethylketon
F	35,15	2-Propanol	S	52,19	Isobutylacetat
G	37,11	Methylacetat	T	54,26	Butylacetat
H	39,38	1-Propanol	U	58,57	Cyclohexanon
I	39,55	Methacrolein	V	63,57	Sabinen
J	40,48	Methylvinylketon	W	64,08	β -Pinen
K	40,95	Butanal	X	66,07	Limonen
L	41,21	Methylethylketon	Y	72,00	Dodecan
M	42,06	2-Butanol	Z	74,99	Tridecan

Tabelle 2b: Retentionsdaten und Peakzuordnung der Kalibrationssubstanzen. Der Standard der n-Alkane und oxigenierten Verbindungen (Chromatogramm in Abbildung 9) enthält neben den Kohlenwasserstoffen mit den Nummern 3, 5, 11, 18, 30, 36, 44, 48, 52, 54, 57, 58, 60, 61, 68 und 74 (vgl. Tabelle 2a) die Verbindungen A – Z.

Während sich im Abgas moderner 4-Takt-Benziner an organischen Stoffen nahezu ausschließlich Beimengungen von Kohlenwasserstoffen befinden (sowie Formaldehyd), sind im Abgas von Dieselfahrzeugen neben den Anteilen reiner Kohlenwasserstoffe und Formaldehyd auch erhebliche Anteile anderer oxigener flüchtiger Substanzen zu finden. Abbildung 8 stellt das Chromatogramm des 74-Komponenten-Kohlenwasserstoff-Eichstandards dar und listet die genauen GC-Betriebsbedingungen auf. Abbildung 9 zeigt das Chromatogramm einer Palette von oxigenierten Substanzen, die in den Retentionsbereich der C₂ – C₁₃-Alkane fallen und mit dem hier verwendeten GC-System quantitativ nachgewiesen werden können.

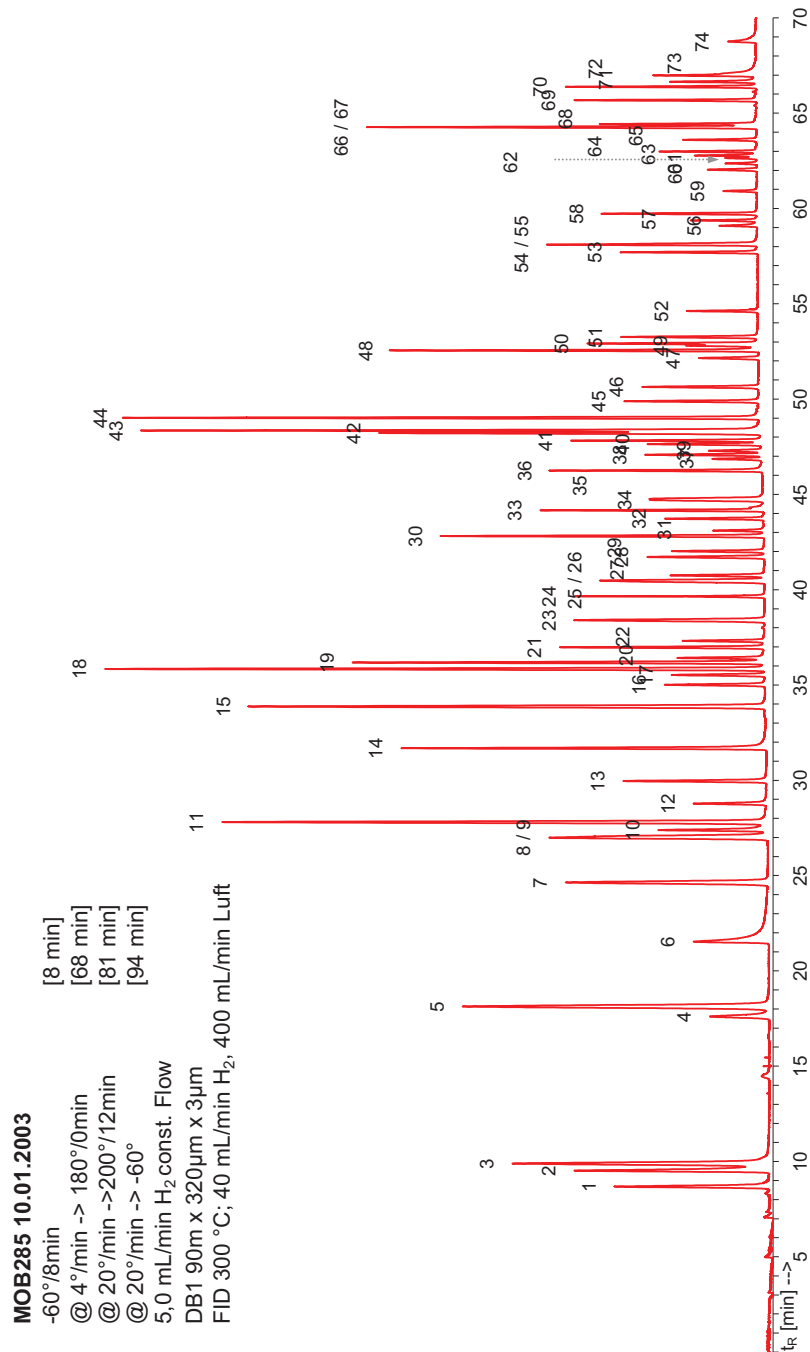


Abbildung 8: Chromatogramm des 74-Komponenten-Kohlenwasserstoffstandards (Apel-Riemer Environmental, Inc., Denver, USA). Substanzuordnung siehe Tabelle 2a.

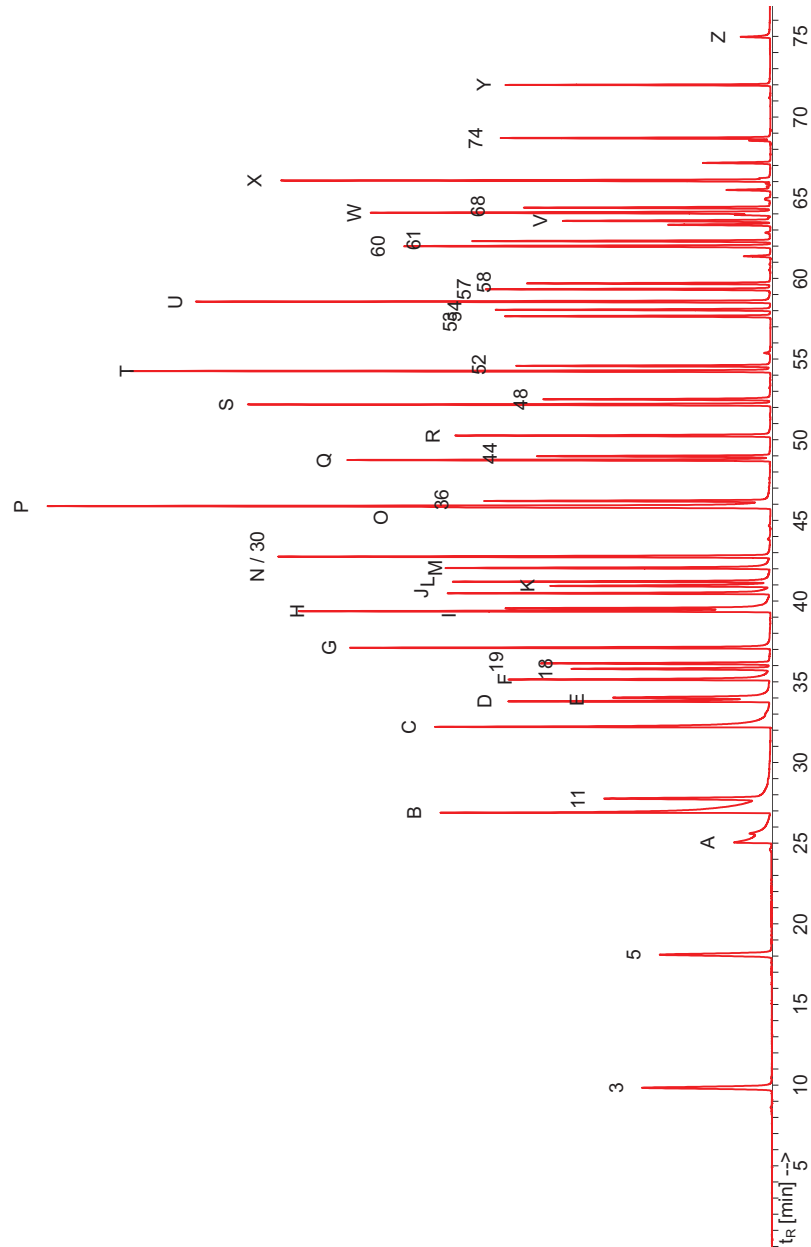


Abbildung 9: Chromatogramm der n-Alkane von C₂ bis C₁₃, weiterer Kohlenwasserstoffe sowie einer Auswahl oxigener Substanzen (Apel-Riemer Environmental, Inc., Denver CO, USA). Substanzuordnung siehe Tabelle 2b.

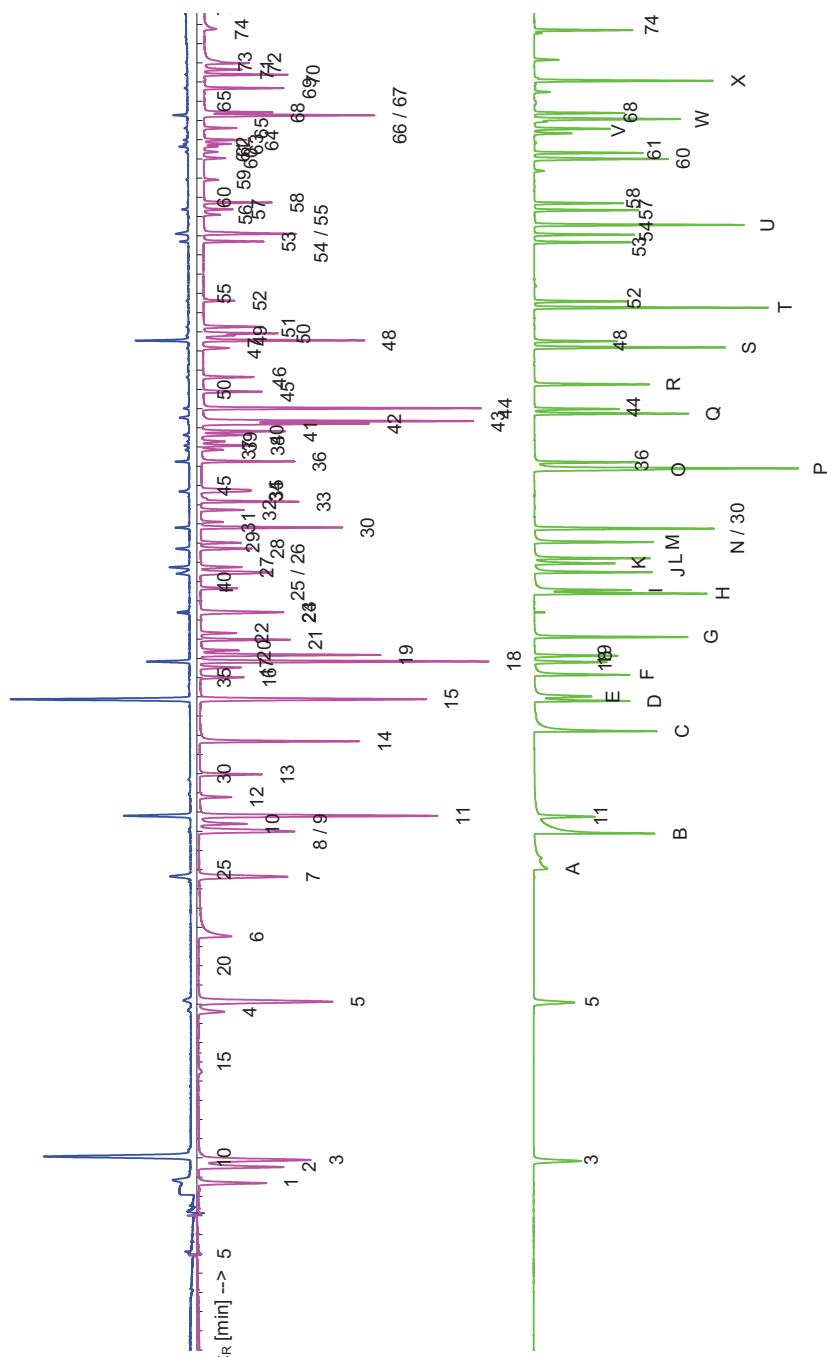


Abbildung 10: Chromatogramm einer Mondeo-Abgasprobe bei 28 km/h (blau) im Vergleich mit dem 74-Komponenten-Standard (pink) und dem Standard oxygenierter Verbindungen (grün). VOC – Emission 54 ppmC. Substanzuordnung siehe Tabelle 2a und 2b.

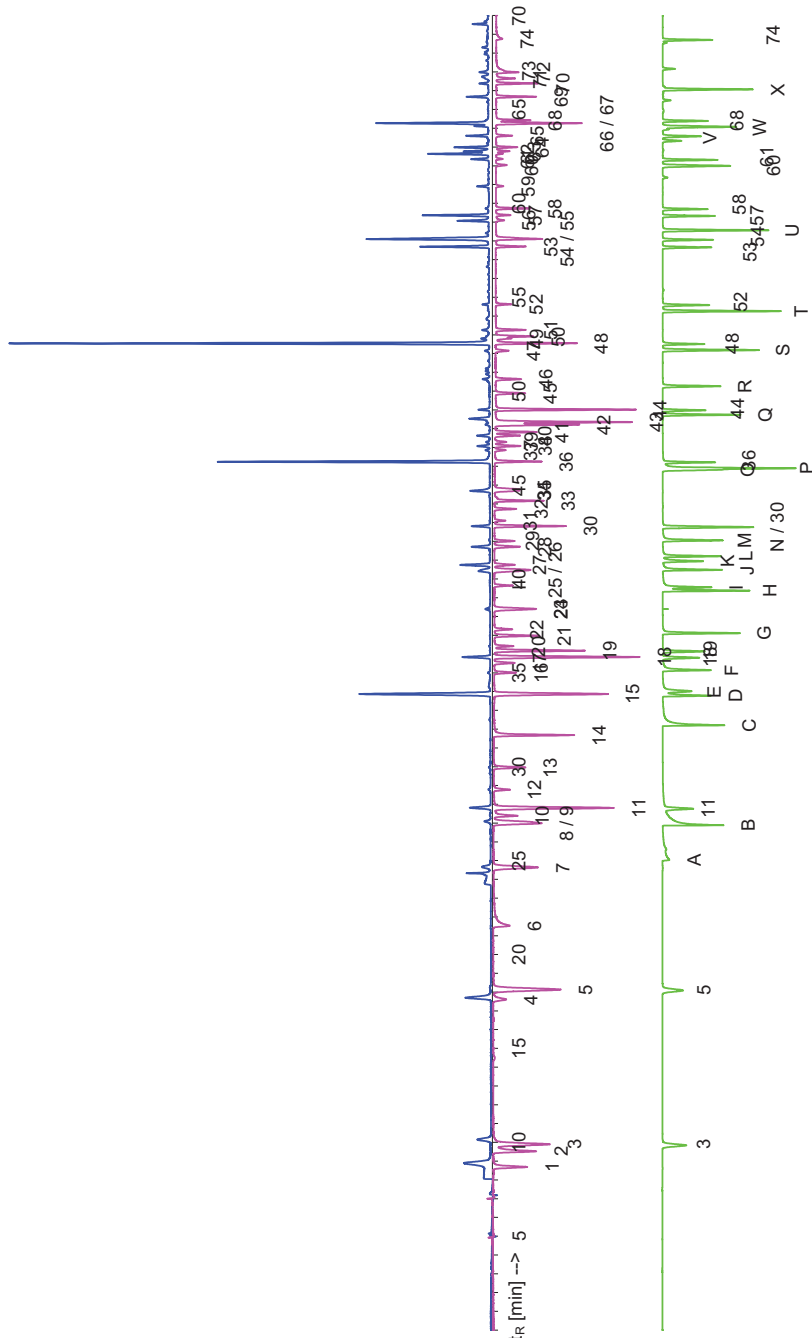


Abbildung 11: Chromatogramm einer Mondeo-Abgasprobe bei 124 km/h (blau) im Vergleich mit dem 74-Komponenten-Standard (pink) und dem Standard oxigener Verbindungen (grün). VOC – Emission 128 ppmC. Zuordnung siehe Tabelle 2a und 2b.

Als Beispiel für Realproben sind vorstehend die Chromatogramme von zwei Abluftproben des Ford Mondeo gezeigt, die bei langsamer Fahrt (28 km/h, Abbildung 10) und schneller Fahrt (124 km/h, Abbildung 11) gezogen wurden. Zur Identifizierung der Peaks sind gespiegelt dazu die Chromatogramme des 74-Komponenten-Kohlenwasserstoff-Standards und des Mixes aus n-Alkanen, weiteren Kohlenwasserstoffen und oxigenierten Verbindungen abgebildet.

Die Unterschiede der Chromatogramme der beiden Abgasproben sind augenfällig: Während bei niedriger Geschwindigkeit vor allem kurzkettige Alkane emittiert werden, die im Chromatogramm mit niedrigen Retentionszeiten eluieren, enthält das Chromatogramm der Abgasprobe bei hoher Geschwindigkeit vorwiegend Aromaten, die später eluiert werden. Die luftchemische Bedeutung erhöhter Alken- und Aromatenanteile im Hinblick auf ihr im Vergleich zu Alkanen erhöhtes Ozonbildungspotential ist in der Literatur ausführlich beschrieben, z. B. [Derwent et al. 1996; Jenkin et al. 2003; Saunders et al. 2003]. An dieser Stelle sei nur vermerkt, dass die differenzierte Zusammensetzung eines Abgasmixes nur mit einer hochauflösenden Methode wie der Gaschromatographie ermittelt werden kann. Eine integrale Methode wie der im Messfahrzeug ebenfalls eingebaute FID hat ihre Vorzüge dagegen in der höheren Zeitauflösung.

Als Vergleich zu den Abgasproben des Ford Mondeo (Ottomotor) sind nachstehend zwei Abgasproben eines Dieselmotors (Daimler-Benz 220 CDI) aus Messungen aus dem NEFZ-Zyklus⁶ am Rollenprüfstand abgebildet. Abbildung 12 zeigt eine Probe aus der Kaltstartphase; Abbildung 13 zeigt eine Probe aus dem betriebswarmen Zustand des Dieselfahrzeugs. Das Chromatogramm der Kaltstartprobe ist dominiert von den Alkenen Ethen, Propen, Buten und Penten sowie von den Aromaten Benzol und Toluol, also von ungesättigten Verbindungen. Das Chromatogramm in Abbildung 13 weist dagegen vor allem gesättigte Kohlenwasserstoffe auf, namentlich Ethan, Propan, Butan, 2-Methylbutan, Pentan und 2-Methylpentan, dazu Toluol und Xylol. Im Vergleich zum Ottomotor sind insgesamt mehr Alkene und weniger Aromaten enthalten.

⁶ Für Erläuterungen zum Prüfstandszyklus NEFZ siehe Kapitel 4.3

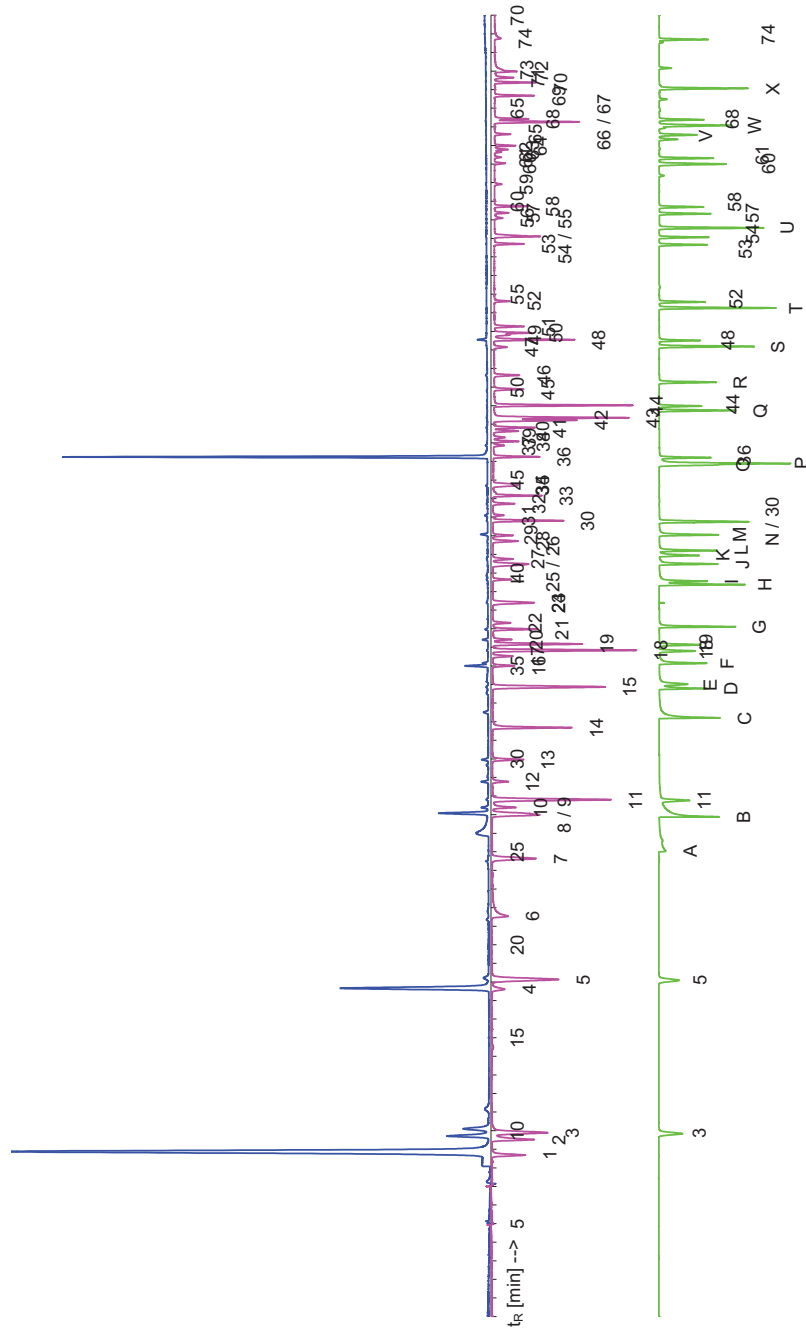


Abbildung 12: Chromatogramm einer Abgasprobe des DB 220 CDI aus der Kaltstartphase des NEFZ (blau) im Vergleich mit dem 74-Komponenten-Standard (pink) und dem Standard oxygenierter Verbindungen (grün). Substanzzuordnung siehe Tabelle 2a und 2b.

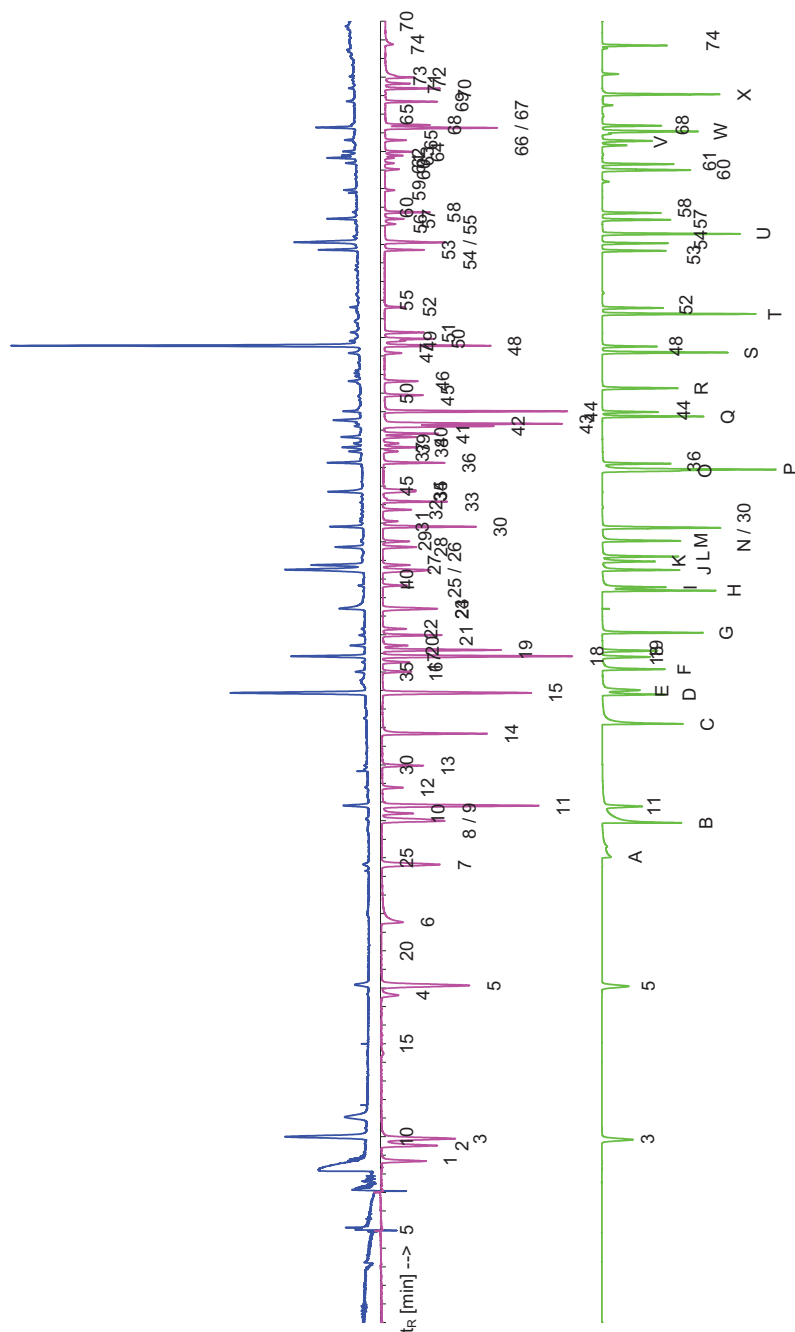


Abbildung 13: Chromatogramm einer Abgasprobe des betriebswarmen DB 220 CDI im NEFZ (blau) im Vergleich mit dem 74-Komponenten-Standard (pink) und dem Standard oxigener Verbindungen (grün). Substanzuordnung siehe Tabelle 2a und 2b.

2.4.3 Fehlerabschätzung

Die Richtigkeit der Kohlenwasserstoffmessungen ist durch die angegebene Unsicherheit der Mischungsverhältnisse im Kalibrationsstandard ($\leq 5\%$), sowie durch Unsicherheiten bei der Flussbestimmung durch die Flow Controller ($\leq 2\%$, Fa. MKS Instruments) bestimmt.

Die analytische Präzision ist hingegen durch Unsicherheiten bei der Anpassung der Regressionsfunktion ($\leq 5\%$) (vgl. GL 2.1) und Fehler bei der Integration der Peakflächen charakterisiert. Letztere setzen sich zusammen aus dem Fehler der Reproduzierbarkeit, welcher maximal 4% beträgt, sowie aus der mit kleiner werdender Peakfläche anwachsenden Unsicherheit bei der Flächenbestimmung. In der Nähe der Nachweisgrenze (NWG_i) geht für einen Kohlenwasserstoff HC_i die Integrationsunsicherheit per Definition approximativ in die Nachweisgrenze NWG_i über

$$\Delta\mu HC_i \approx \begin{cases} NWG_i & \text{für } \mu HC_i \text{ nahe der } NWG \\ (0,08-0,14)*\mu HC_i & \text{sonst} \end{cases}$$

Die schlechteste Nachweisgrenze wird im Falle von Ethen ($NWG \approx 50$ ppt, Koelution mit CO_2) erreicht. Die mittlere Nachweisgrenze für alle anderen Kohlenwasserstoffe ist hingegen deutlich besser. Sie liegt zwischen 10 ppt für C_3 -Komponenten und 3 ppt für Kohlenwasserstoffe $>C_8$.

Als weitere potentielle Fehlerquelle wurde die Lagerfähigkeit der Abgasproben in den Silcosteel-Kanistern getestet. Zu diesem Zweck wurden eine Reihe von Kanistern mit dem Apel-Riemer-Eichstandard befüllt und für eine Woche gelagert. In Abbildung 14 ist das Verhältnis der Peakflächen vor und nach einer Woche Lagerung für alle Substanzen im Eichstandard dargestellt. Bei allen Substanzen ist die Reproduzierbarkeit der Peakflächen nach einer Lagerzeit von einer Woche sehr gut (Abweichung kleiner als 10%).

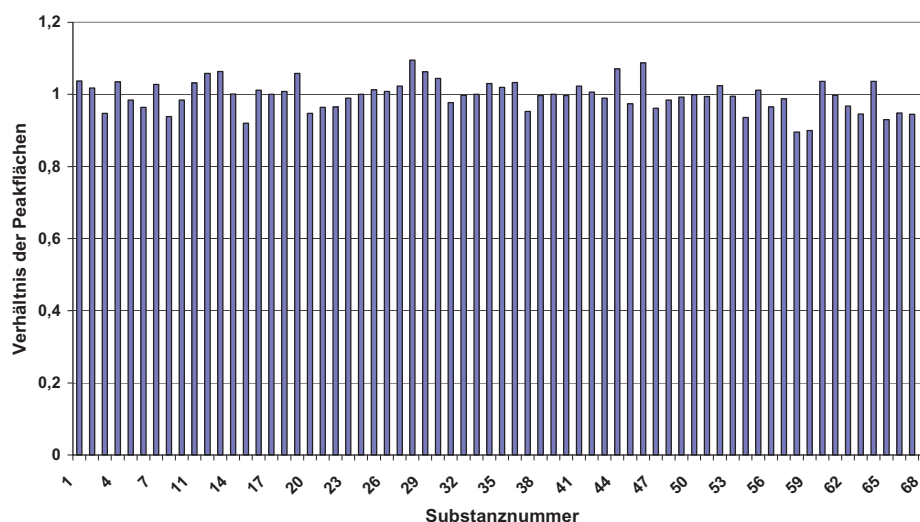


Abbildung 14: Test der Langzeitstabilität nach einer Woche Lagerung in Silcosteel Kanistern. Verhältnis der Peakflächen vor und nach einer Woche Lagerung, Apel-Riemer Kalibrationsstandard (Konzentration: ≤ 10 ppb); Substanznummern: 1: Ethen, 2: Ethin, 3: Ethan, 4: Propen, 5: Propan + 2-Methylpropan, 6: 1-Buten + i-Buten, 7: 1,3-Butadien, 8: n-Butan, 9: trans-2-Buten, 10: cis-2-Buten, 11: 1,2-Butadien, 12: 2-Methylbutan, 13: 1-Penten, 14: 2-Methyl-1-buten, 15: n-Pentan, 16: 1-Penten, 17: Isopren, 18: trans-2-Penten, 19: cis-2-Penten, 20: 2-Methyl-2-buten, 21: 2,2-Di-methylbutan + Cyclopenten, 22: Cyclopentan + 2,3-Dimethylbutan, 24: 2-Methyl-pentan, 25: 3-Methylpentan, 26: 2-Methyl-1-penten, 27: n-Hexan, 28: trans-2-Hexen, 29: cis-2-Hexen, 30: 1,3-Hexadien, 31: Methylcyclopentan, 32: 2,4-Dimethylpentan, 33: Benzol, 34: Cyclohexan, 35: 3-Methylhexan, 36: 2,3-Dimethylpentan, 37: 3-Methylhexan, 38: Cyclohexen, 39: 1,3-Dimethylcyclo-pentan, 40: 1-Hepten, 41: n-Heptan, 42: 2,3-Dimethyl-2-penten, 43: Methylcyclo-hexan, 44: 2,3,4-Trimethylpentan, 45: Toluol, 46: 2-Methylheptan, 47: 4-Methylheptan, 48: 3-Methylheptan, 49: n-Oktan, 50: Ethylbenzol, 51: m/p-Xylol, 52: Styrol, 53: o-Xylol, 54: n-Nonan, 55: i-Propylbenzol, 56: α -Pinen, 57: n-Propylbenzol, 58: m-Ethyltoluol, 59: p-Ethyltoluol, 60: 1,3,5-Trimethylbenzol, 61: o-Ethyltoluol, 62: 1,2,4-Trimethylbenzol + t-Butyl-benzol, 63: n-Dekan, 64: 1,2,3-Trimethylbenzol, 65: Indan, 66: n-Butylbenzol, 67: Undekan, 68: Limonen, 69: Eukalyptol

2.5 Messvergleiche

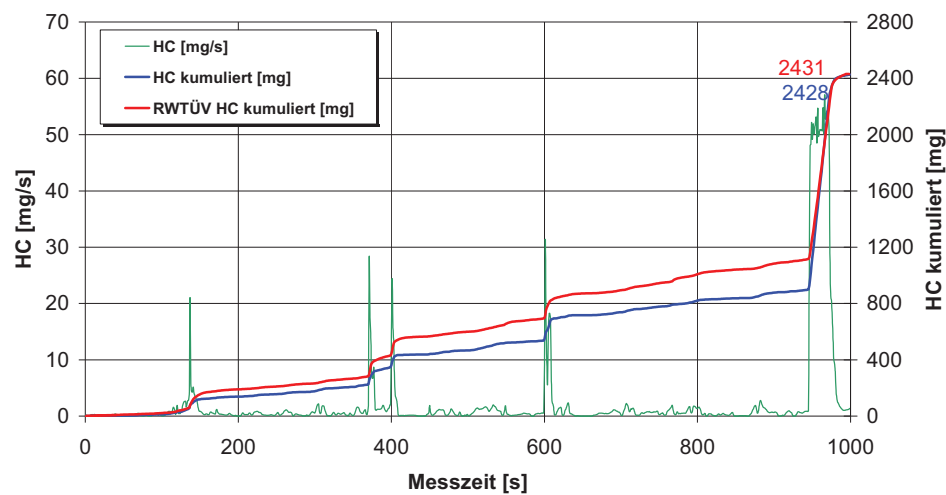
2.5.1 Vergleich der MOBINET-Analytik mit der Prüfstandsanalytik des RWTÜV-Essen

An den Rollenprüfständen des RWTÜV-Essen werden seit vielen Jahren im Auftrag des Umweltbundesamtes Messungen zur Ergänzung und Aktualisierung des deutsch-österreichisch-schweizerischen „Handbuchs Emissionsfaktoren des Straßenverkehrs“ HBEFA durchgeführt [INFRAS 1999 2004]. Der RWTÜV ist mit seiner Gasphasen-Prüfstandsanalytik in der Lage, auch Fahrzeuge mit niedrigsten Emissionsausstößen (EURO-4) qualifiziert zu vermessen. Der Vergleich der MOBINET Onboard-Analytik mit der Prüfstandsanalytik am Emissionsprüfstand des RWTÜV Essen lieferte gute Übereinstimmungen zwischen beiden Messverfahren [Mittermaier und Klemp 2003]. Für NO_x und HC – Gesamt wurden Abweichungen von deutlich unter 10 % beobachtet; bei CO_2 und CO betrugen sie weniger als 3 %. Die folgenden Abbildungen zeigen die parallele Messung der Abgasemissionen durch den RWTÜV (Abgasanalytik am CVS-Verdünnungstunnel) und durch das Forschungszentrum Jülich (MOBINET-Analytik)⁷.

Abbildung 15 zeigt den Vergleich der Resultate der MOBINET-Analytik und der Prüfstandsanalytik des RWTÜV Essen für Gesamt-Kohlenwasserstoffe, NO_x , Kohlenmonoxid und Kohlendioxid. Dargestellt sind jeweils die gemessenen Sekundendaten sowie die kumulierten Emissionen der MOBINET-Analytik und die der RWTÜV-Analytik. Für die Gesamt-Kohlenwasserstoffe wird eine Übereinstimmung in den kumulierten Emissionen von besser als ein Prozent beobachtet. Bei NO_x beträgt die Abweichung 6 %, für CO liegen die Unterschiede bei etwa 10 %. Im Falle von CO_2 liegen die Unterschiede in den kumulierten Emissionen bei etwa 3 % (Abbildung 16).

⁷ Zusätzlich wurden parallele Messungen verschiedener Abgaskomponenten mittels eines schnellen Fourier-Transform-Spektrometers (SESAM, AVL Corp.) durchgeführt. Wir danken dem RWTÜV für die FTIR-Messungen und die Bereitstellung dieser Datensätze.

Kohlenwasserstoffe



NO_x

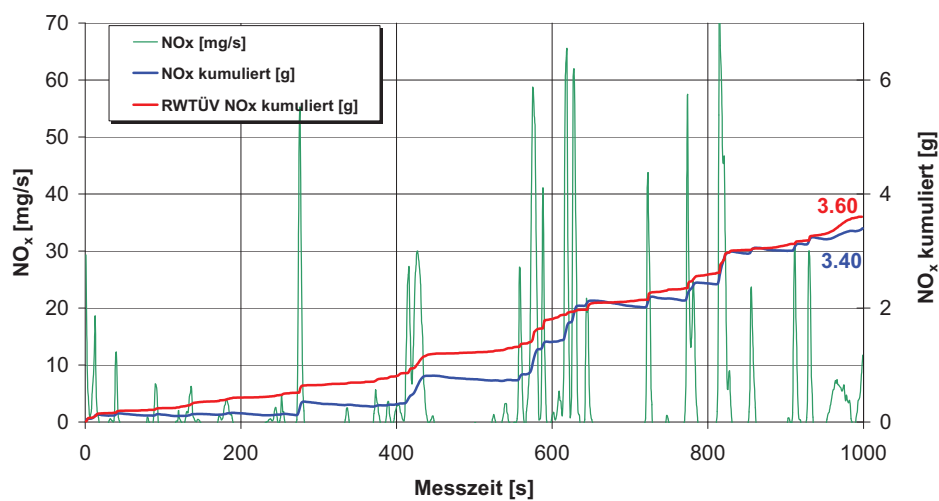
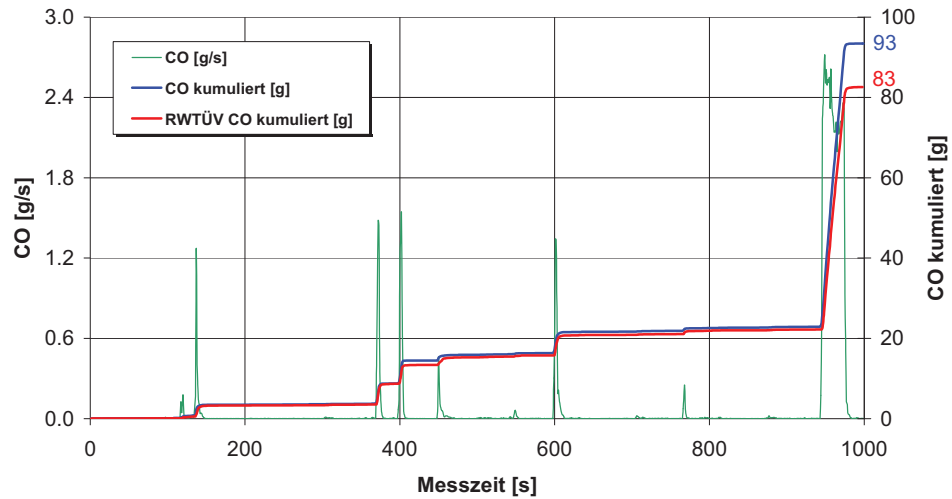


Abbildung 15: Vergleich der Messungen (Ford Mondeo, Autobahnzyklus) am Prüfstand des RWTÜV Essen für Kohlenwasserstoffe (TOC-Daten) und NO_x. Sekundendaten, gemessen mit der MOBINET-Analytik (grün), Vergleich der kumulierten Emissionen: MOBINET Analytik (rot), Resultate der MOBINET-Analytik, Prüfstandsanalytik des RWTÜV (blau).

Kohlenmonoxid



Kohlendioxid

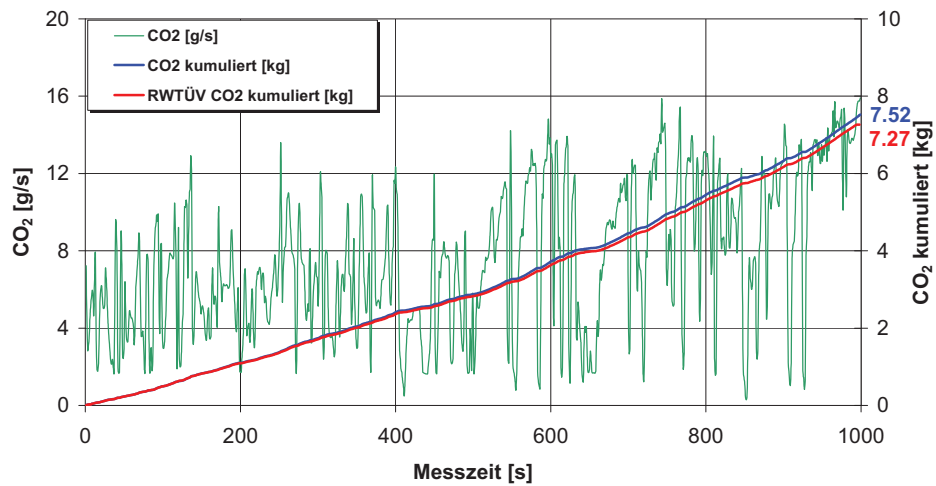


Abbildung 16: Vergleich der Messungen (Ford Mondeo, Autobahnzyklus) am Prüfstand des RWTÜV Essen für Kohlenmonoxid und Kohlendioxid. Sekundendaten, gemessen mit der MOBINET-Analytik (grün), Vergleich der kumulierten Emissionen: MOBINET Analytik (rot), Resultate der MOBINET-Analytik, Prüfstandsanalytik des RWTÜV (blau).

Die Abbildungen 17 bis 21 zeigen Details der durchgeführten Prüfstandsmessungen. In Abbildung 17 und 18 befindet sich ein Testfahrzeug (DB 220 CDI, Baujahr 2002) mit angeflanschten Abgasadapter auf dem Rollenprüfstand. Abbildung 18 zeigt die Messung der Kraftstoffmenge während des Prüfzyklus'. In Abbildung 19 werden anhand des Vergleichs von gleichzeitig gemessenen Sekundendaten von Kraftstoff und CO₂ die Synchronizität beider Größen demonstriert. Abbildung 20 zeigt im Detail den Aufbau der Totalprobenahme der Auspuffabgase. Der Hauptstrom geht nach links zur CVS-Anlage. Nach links unten zweigt die Probenzufuhr des FTIR-Gerätes ab; von diesem wiederum zweigt nach unten die Probenahme für die MOBINET-Analytik ab. In Abbildung 21 ist das MOBINET-Fahrzeug in Heckansicht gezeigt. Für die Messungen am Rollenprüfstand des RWTÜV wurde das Jülicher on-board-Meßfahrzeug direkt neben die Prüfstandsrolle platziert, so dass möglichst kurze Verbindungen zum Probenahmepunkt realisierbar waren. Erkennbar sind die Schlauchverbindungen zum Prüfstandsfahrzeug sowie die Silcosteel-Zylinder zur Probenahme der differenzierten Kohlenwasserstoffe.



Abbildung 17: Testfahrzeug DB 220 CDI auf dem Rollenprüfstand



Abbildung 18: Messung der Kraftstoffmenge während des Prüfzyklus

Vergleich: Sekundendaten von Kohlendioxid und Kraftstoffverbrauch

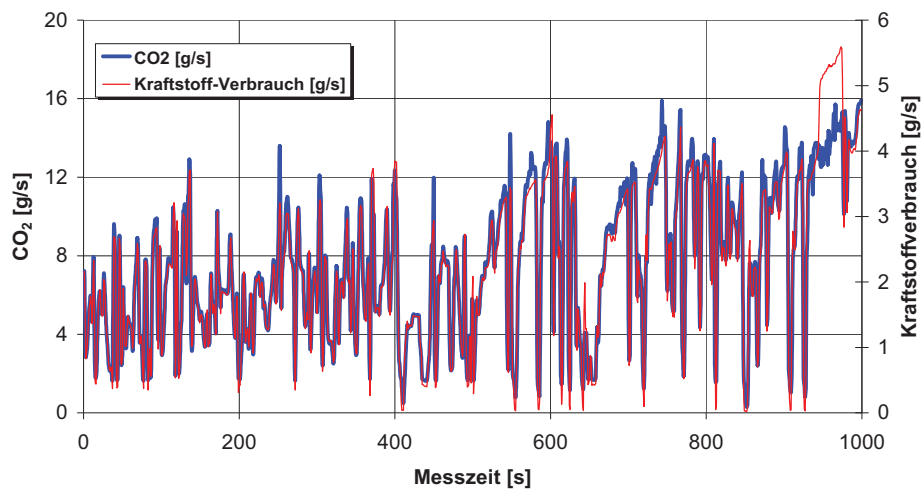


Abbildung 19: Vergleich der Resultate des Kraftstoffmengenmessers (PLU 401-108, Pierburg Corp.) mit denen der Sekundendaten der CO₂-Messung für den Ford Mondeo im Autobahnzyklus. Die Sekundendaten von CO₂ und Kraftstoffverbrauch verlaufen erwartungsgemäß nahezu völlig synchron und spiegeln die hohe zeitliche Auflösung der beiden Meßsysteme wieder.



Abbildung 20: Totalprobenahme der Auspuffabgase. Der Hauptstrom geht nach links zur CVS-Anlage. Nach links unten zweigt die Probenzufuhr des FTIR-Gerätes ab; von diesem wiederum zweigt nach unten die Probenahme für die MOBINET-Analytik ab.



Abbildung 21: MOBINET-Analytik im Ford Mondeo zur Messung der Abgase eines Testfahrzeuges am Rollenprüfstand.

Zum Ende dieses Abschnittes soll eine kurze Gegenüberstellung der Anteilsverteilungen der aus der Kraftstoffverbrennung im Automobilabgas entstehenden Spurengase CO_2 , CO, NO_x und HC vorgenommen werden. Basis für diese Darstellung sind die Resultate der On-board-Messungen im Münchener Straßenverkehr (vgl. Abschnitt 4.6). In Tabelle 3 wird der Durchschnittsverbrauch des Mondeo zu 99 g/km angegeben.

Kraftstoff g/km	CO_2 g/km	CO g/km	NO_x g/km	HC g/km
99	316	$607 \cdot 10^{-3}$	$439 \cdot 10^{-3}$	$15 \cdot 10^{-3}$
Spurengas-Anteilsverteilungen (%), normiert auf den verbrauchten Kraftstoff				
	99,96 %	0,019 %	0,0125 %	0,005 %

Tabelle 3: Resultate der on-board-Messungen mit dem Ford Mondeo in München und resultierende Anteilsverteilungen für die verschiedenen im Abgas enthaltenen Spurengase (warme Betriebsbedingungen mit geregelter 3-Wege-Katalysator).

CO_2 ist das bei weitem überwiegende Spurengas im Abgas eines Katalysatorfahrzeuges. Wegen des beim Verbrennungsprozess zusätzlich aufgenommenen Sauerstoffs aus der Luft und der mittleren Kettenlänge n , $n > 1$ der im Kraftstoff enthaltenen Kohlenwasserstoffe liegt die emittierte Masse an CO_2 mehr als einen Faktor drei höher als die eingesetzte Kraftstoffmenge. Demgegenüber sind die Anteilsverteilungen von CO um mehr als zwei Größenordnungen als die eingesetzte Kraftstoffmasse. Den geringsten Massenanteil im vom 3-Wege-Katalysator gereinigten Abgas besitzen die Kohlenwasserstoffe mit weniger als einem Promille an der eingesetzten Kraftstoffmasse.

2.5.2 Vergleich der Resultate redundanter Meßsysteme der MOBINET-Analytik

2.5.2.1 Differenzierte Kohlenwasserstoffmessungen und Gesamt-HC-Messungen

Während jeder Messfahrt wurden gleichzeitig Gesamt-HC-Messungen durchgeführt und zusätzlich Kanisterproben gezogen, die gaschromatisch auf differenzierte Kohlenwasserstoffe untersucht wurden. Schmitz et. al. konnten zeigen, dass bei 3-Wege-Kat-Fahrzeugen das Spektrum organischer Spurengase ganz deutlich von den Kohlenwasserstoffen dominiert wird [Schmitz et al. 2000]. Der Anteil oxigenierter organischer Spurengase wie Aldehyde oder Ketone ist im Abgas von 3-Wege-Kat-Fahrzeugen hingegen nahezu bedeutungslos (vgl. auch Abbildung 144).

Es ist erwähnenswert, dass sich im betriebswarmen Zustand des 3-Wege-Kats die Emissionen organischer Spurengase gegenüber denen der Kaltstartphase um nahezu einen Faktor 1000 reduzieren (vgl. Abbildung 22).

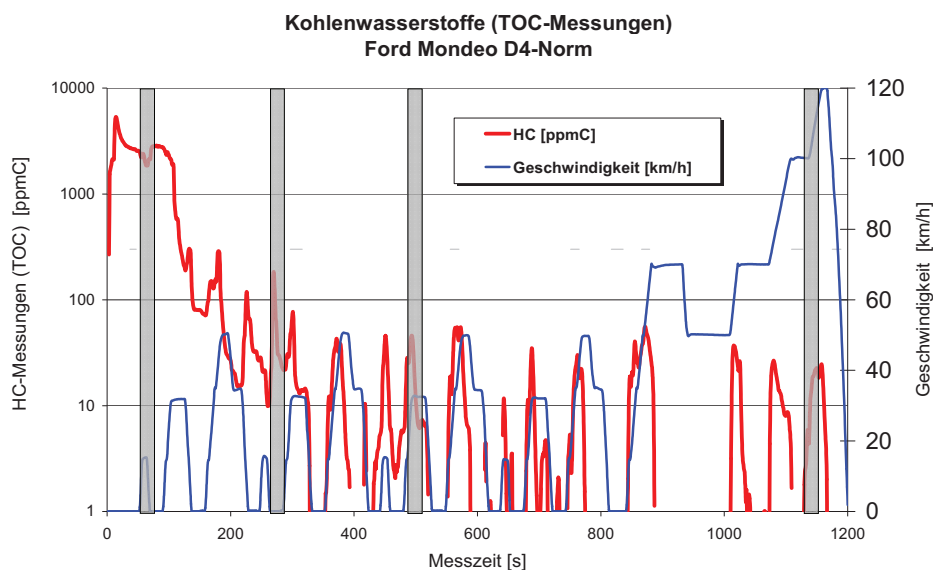


Abbildung 22: Resultate der Gesamt-Kohlenwasserstoff-Messungen mit dem Mikro-FID am Prüfstand (NEFZ-Zyklus). Die blaue Kurve gibt den Geschwindigkeitsverlauf für den NEFZ-Zyklus mit beginnender Kaltstartphase wieder. Zusätzlich sind die Probenahmeintervalle der Kanisterproben dargestellt.

Abbildung 22 zeigt für eine Prüfstandsmessung (NEFZ-Zyklus) mit Kaltstartphase den Verlauf der Gesamt-Kohlenwasserstoff-Emissionen. Zu Beginn des Zyklus' (d. h. in den ersten 200 s) ist der Katalysator zu kalt, um Kohlenwasserstoffe zu CO_2 zu oxidieren. Mit wachsender Temperatur sinkt der HC-Ausstoß um bis zu drei Größenordnungen gegenüber seinen Ausgangswerten ab. Nach Abschluß der Aufwärmphase des Katalysators sind nur noch in den Beschleunigungsphasen der Prüfstandsfahrt kurze HC-Ausstöße von etwa 10 – 50 ppmC zu beobachten. Anders als bei gewöhnlichen Prüfstandsmessungen (bei denen ausschließlich TOC-Messungen durchgeführt werden) stehen in diesem Falle gleichzeitige Messungen von Gesamt-Kohlenwasserstoffen (TOC) und differenzierten Kohlenwasserstoffen (GC-Messungen von Einzelsubstanzen) zur Verfügung.

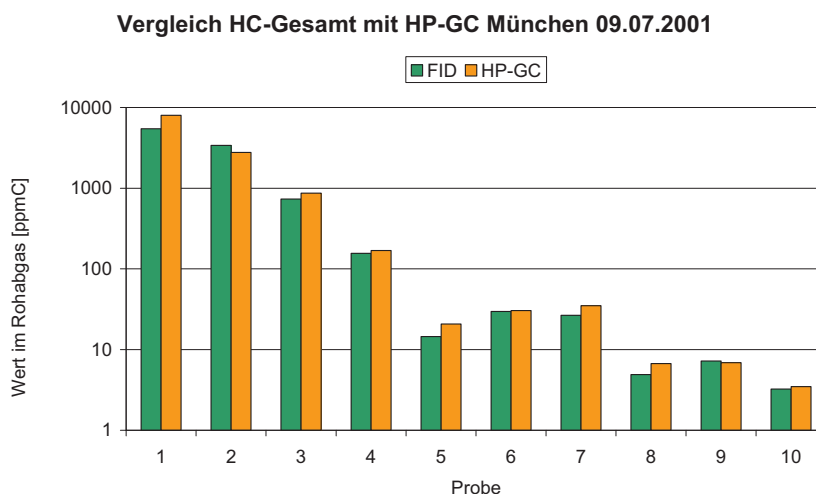


Abbildung 23: Vergleich der Resultate von *HC* – Gesamt (Mikro-FID, ABB Corp.) mit den Auswertungen der Kanisterproben auf der Basis von [ppmC] in logarithmischer Darstellung. Mikro-FID und das verwendete GC-System wurden jeweils unabhängig mit verschiedenen Gas-Standards (Mikro-FID: 830 ppm Propan; HP-GC-System: Apel-Standard (vgl. Abbildung 8) kalibriert. Die Kanister 1, 2 und 3 fallen in die ersten 200 s der Messfahrt (Kaltstartbedingungen, vgl. Erläuterung zu Abbildung 9). Die Rohabgaswerte der Kanisterproben 5 bis 10 sind typisch für Emissionsbedingungen bei funktionierendem 3-Wege-Katalysator.

Die gefundene gute Übereinstimmung zwischen den Gesamt-Kohlenwasserstoffmessungen und den Resultaten der Einzelkomponentenmessungen durch das GC-System macht deutlich, dass beide Systeme das gleiche Substanzspektrum erfassen. Auf diese Weise ist es möglich, bei der Umrechnung von ppbC in Kohlenwasserstoffmassen für jeden gemessenen Mix das genaue ppbC/ppb-

Verhältnis zu verwenden. Erst die Kenntnis der genauen Anteilsverteilung und die Identifikation der differenzierten Kohlenwasserstoffe erlaubt die Berechnung der mittleren C-Zahl (C_{Mittel}) eines Mixes. Somit können unmittelbar aus der Summe der gemessenen Konzentrationen eines Mixes

$$\sum(ppb) * C_{Mittel} = \sum(ppbC)$$

und der mittleren C-Zahl (C_{Mittel}) die Summe an ppbC für einen Mix sowie das zugehörige ppbC/ppb-Verhältnis bestimmt werden.

Überdies kann anhand der Identifikation der gemessenen Kohlenwasserstoffe und deren bekannten Reaktionsgeschwindigkeiten mit *OH*-Radikalen die Gesamt-Reaktivität als Summation über die Kohlenwasserstoff-Anteilsverteilungen eines Mixes und deren Reaktionsgeschwindigkeiten mit *OH*-Radikalen berechnet werden⁸.

2.5.2.2 Differenzierte Stickoxidmessungen

Abbildung 24 (oben) zeigt den Vergleich für die gleichzeitige Messung von *NO* und von *NO₂* im Autobahnzyklus (vgl. Kapitel 4.3 für die Beschreibung der Charakteristika der Fahrzyklen). Verglichen sind die 1-Sekunden-Daten aus der *NO*-Messung einerseits mit dem Gerät URAS 14 durch absorptions-spektroskopischen Nachweis bei ca. 1900 cm⁻¹ im NDIR und andererseits mit dem Gerät LIMAS 11 durch absorptions-spektroskopischen Nachweis im UV/VIS. Zusätzlich ist die mit dem LIMAS 11 gemessene *NO₂*-Konzentration dargestellt. Wie für ein 3-Wege-Kat-Fahrzeug typisch, ist die emittierte *NO*-Konzentration mehr als 2 Größenordnungen höher als die des gleichzeitig emittierten *NO₂*.

Die gute Korrelation zwischen beiden *NO*-Messungen und die Steigung der Ausgleichsgeraden (Abbildung unten) zeigen, dass beide Verfahren im Rahmen der Messgenauigkeit übereinstimmen.

⁸ Diese Vorgehensweise und die besondere Nützlichkeit dieser Vorgehensweise wird im Kapitel 7 detailliert beschrieben. Diese Vorgehensweise ist dadurch gerechtfertigt, dass am Tage mehr als 90 % aller Kohlenwasserstoffe in der Troposphäre über die Reaktion mit *OH*-Radikalen umgesetzt werden.

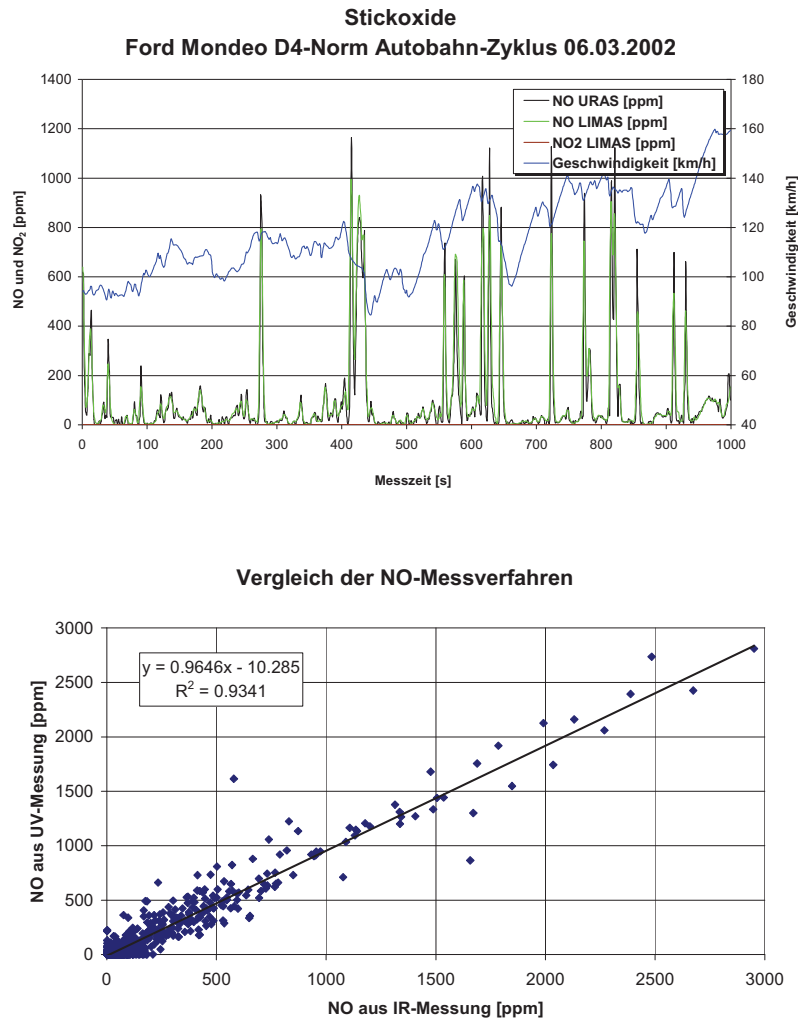


Abbildung 24: Gleichzeitige Messung der Sekundendaten für NO und NO_2 im Autobahnzyklus (oben). Vergleich beider NO -Messungen (URAS 14, absorptions-spektroskopischer Nachweis bei ca. 1900 cm^{-1} im NDIR und LIMAS 11, absorptions-spektroskopischer Nachweis im UV bzw. sichtbaren Spektralbereich).

2.6 Zusammenfassung

Es wurde ein Pkw (Ford Mondeo) mit moderner Abgasreinigungstechnik (3-Wege-Kat, EURO-4-Norm (D4) mit geeigneter Onboard-Abgasanalytik ausgestattet, die es erlaubt, Emissionsmessungen dieses Fahrzeuges im realen Straßenverkehr durchzuführen.

Für CO , CO_2 , NO , NO_2 , N_2O , Gesamt-Kohlenwasserstoffe und Benzinverbrauch wurden Messungen auf der Basis von Sekundendaten durchgeführt. Für die Bestimmung des detaillierten Kohlenwasserstoff-Mixes wurden Kanisterproben genommen, die anschließend im Labor gaschromatographisch analysiert wurden. Aus Gründen der Vergleichbarkeit mit später geplanten Prüfstandsmessungen wurde dafür Sorge getragen, dass die Füllung der Kanisterproben proportional zur Menge des Abgasausstoßes erfolgte.

Messvergleiche zwischen den Resultaten der Onboard-Analytik mit der Prüfstandsanalytik am Prüfstand des RWTÜV-Essen lieferte gute Übereinstimmung zwischen beiden Messsystemen.

Der Vergleich redundant vorhandener Messsysteme der Onboard-Analytik zeigte ebenfalls sehr gute Übereinstimmungen für die beiden verwendeten Stickoxid-Nachweissysteme.

3 Onboard-Messungen in München

3.1 Der Routenverlauf der Münchener Messfahrten

Die Onboard-Emissionsmessungen im Rahmen des Projektes MOBINET im Münchener Stadtverkehr wurden im Sommerhalbjahr (Mai bis August) des Jahres 2001 durchgeführt. Hierfür wurden in Abstimmung mit anderen Projektpartnern drei Fahrtrouten ausgewählt. Als gemeinsamer Ausgangspunkt für alle Fahrtrouten diente eine Tiefgarage des amtlichen Blutspendedienstes der Stadt München in der Maßmannstraße⁹, Ecke Dachauer Straße. Die Fahrtrouten wurden zu Dokumentationszwecken mit einem GPS-System aufgezeichnet. Die jeweiligen Fahrtverläufe sind in Abbildung bis Abbildung 27 dargestellt. Die abgebildeten Fahrtverläufe sind zum Teil unterbrochen. Dies ist dadurch verursacht, dass das verwendete GPS-System nach dem Start aus der Tiefgarage einige Zeit benötigte, um entsprechende Daten über die aktuelle Position zu ermitteln. Darüber hinaus waren in der ersten und dritten Fahrtroute Tunnel Bestandteil der Streckenführung, in denen kein GPS-Empfang möglich war.

Pro Messtag wurden in der Regel zwei Fahrten durchgeführt, eine in den Morgenstunden und eine in den Nachmittagsstunden, jeweils zur Hauptverkehrszeit. Die Fahrtrouten eins und zwei wurden je siebenmal und die dritte Route sechsmal abgefahren. Insgesamt wurden 483 km Fahrtstrecke im Münchener Straßenverkehr zurückgelegt. Dies entspricht einer Gesamtfahrtzeit von mehr als 20 Stunden.

⁹ Wir danken der Landeshauptstadt München, Referat Gesundheit und Umwelt, besonders Herrn Anneck, für die Unterstützung bei den Messfahrten durch die Bereitstellung eines Tiefgaragenplatzes incl. Stromversorgung. Auf diese Weise konnte die notwendige Vor- und Nachbereitung der Messfahrten durchgeführt werden. Überdies sorgte die nahezu konstante Temperatur ($22 \pm 2^\circ\text{C}$) in der Tiefgarage für stabile Konditionierungsbedingungen vor Beginn der Messfahrten.

Die erste Fahrtroute (Abbildung 25) verläuft vom Ausgangspunkt in der Maßmannstraße auf die Dachauer Straße in Richtung Süden. Am Stigelmayerplatz führt die Route dem Straßenverlauf folgend in die Seidlstraße. Von dort geht es rechts in die Marsstraße in Richtung Westen, weiter auf die Arnulfstraße, Burgastraße, Menziger Straße, Amalienburgstraße und schließlich auf die Verdistrasse. Von dort führt die Route an der Anschlussstelle München West auf die Autobahn A8 in Richtung Stuttgart. Am Kreuz Langwied geht es auf die A99 in Richtung Flughafen. An der Anschlussstelle Ludwigsfeld wird die Autobahn wieder verlassen und auf die Dachauer Straße (B304) eingebogen. Von der Dachauer Straße geht es dann weiter über die Max-Born-Straße und Triebstraße in Richtung Frankfurter Ring. An der Kreuzung zur Landshuter Allee wird rechts auf den Mittleren Ring eingebogen. Vom Mittleren Ring führt die Fahrtroute wieder auf die Dachauer Straße in Richtung Innenstadt zurück zu Ausgangspunkt in der Maßmannstraße. Die Fahrtroute wurde im morgendlichen Berufsverkehr in der angegebenen Richtung gefahren. Für den Berufsverkehr am Nachmittag wurde die Route in umgekehrter Richtung befahren.

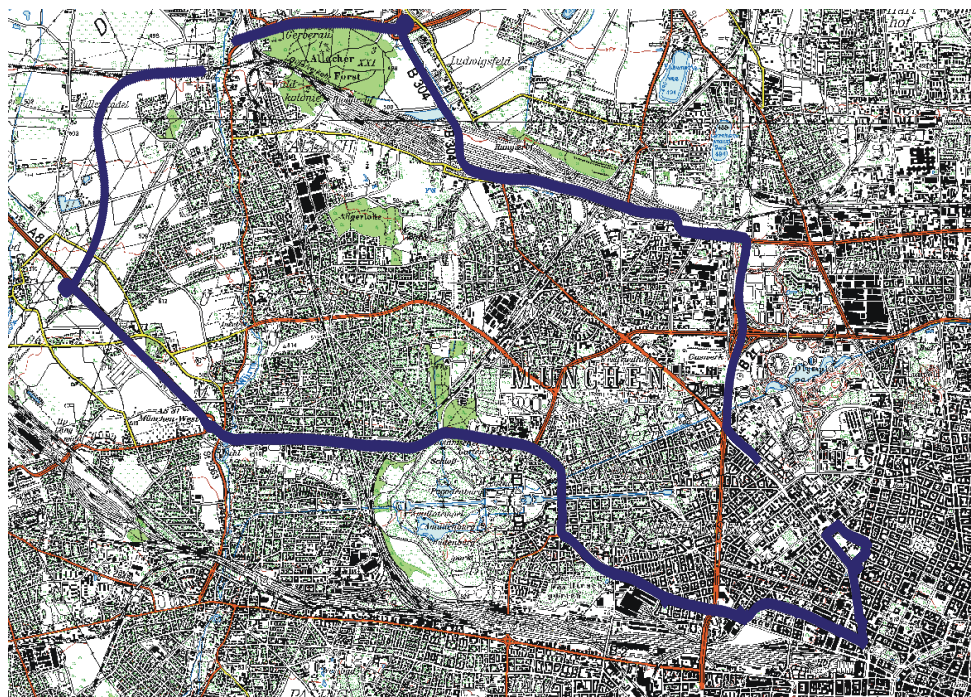


Abbildung 25: Fahrtroute 1, GPS-Daten (blaue Linie), aufgenommen am 30.05.2001

Der Verlauf der zweiten Fahrtroute ist in Abbildung 26 dargestellt. Hier führt der Streckenverlauf von der Maßmannstraße rechts in die Dachauer Straße in Richtung Nordwesten. An der Auffahrt zur Landshuter Allee (Mittlerer Ring) geht es in Richtung Norden bis zur Kreuzung Moosacher Straße bzw. Frankfurter Ring. Dort wird rechts eingebogen in Richtung Autobahn A9. An der Kreuzung zur Auffahrt auf die Autobahn führt die Route rechts in die Ungerer Straße. Auf Höhe der Finauer Straße wird dann eine Kopfwende gemacht und die Strecke in umgekehrter Richtung zurück zum Ausgangspunkt abgefahren.

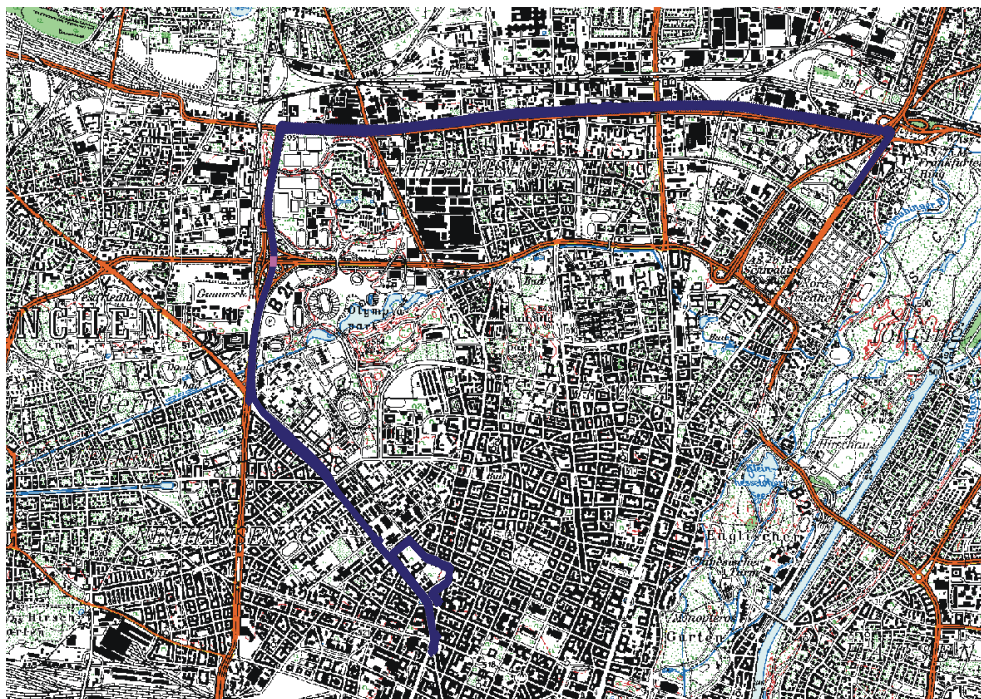


Abbildung 26: Fahrtroute 2, GPS-Daten, (blaue Linie), aufgenommen am 13.06.2001

Die dritte Fahrtroute (Abbildung 27) führt von der Maßmannstraße links auf die Dachauer Straße und weiter auf die Seidlstraße. Von dort geht es links in östlicher Richtung über die Marsstraße und Elisenstraße zum Karlsplatz. Am Karlsplatz geht es rechts auf den Altstadtring über die Sonnenstraße, Blumenstraße und Frauenstraße zum Isartorplatz. Vom Isartorplatz führt die Route rechts in die Zweibrückenstraße und weiter in die Rosenheimer Straße in Richtung Autobahn A8. Vor der Auffahrt auf die A8 geht es nach links auf den Innsbrucker Ring und weiter auf den Leuchtenbergring. Hinter dem Leuchtenbergtunnel an der Kreuzung zur

Prinzregentenstraße wird eine Kopfwende gemacht und nach 50 m wird dann rechts in die Einsteinstraße eingebogen. Am Max-Weber-Platz führt die Fahrtroute links auf die Innere Wiener Straße. Am Gasteig geht es auf die Zweibrückenstraße und von dort dieselbe Route wie auf dem Hinweg über den Altstadttring zurück zum Ausgangspunkt in der Maßmannstraße.

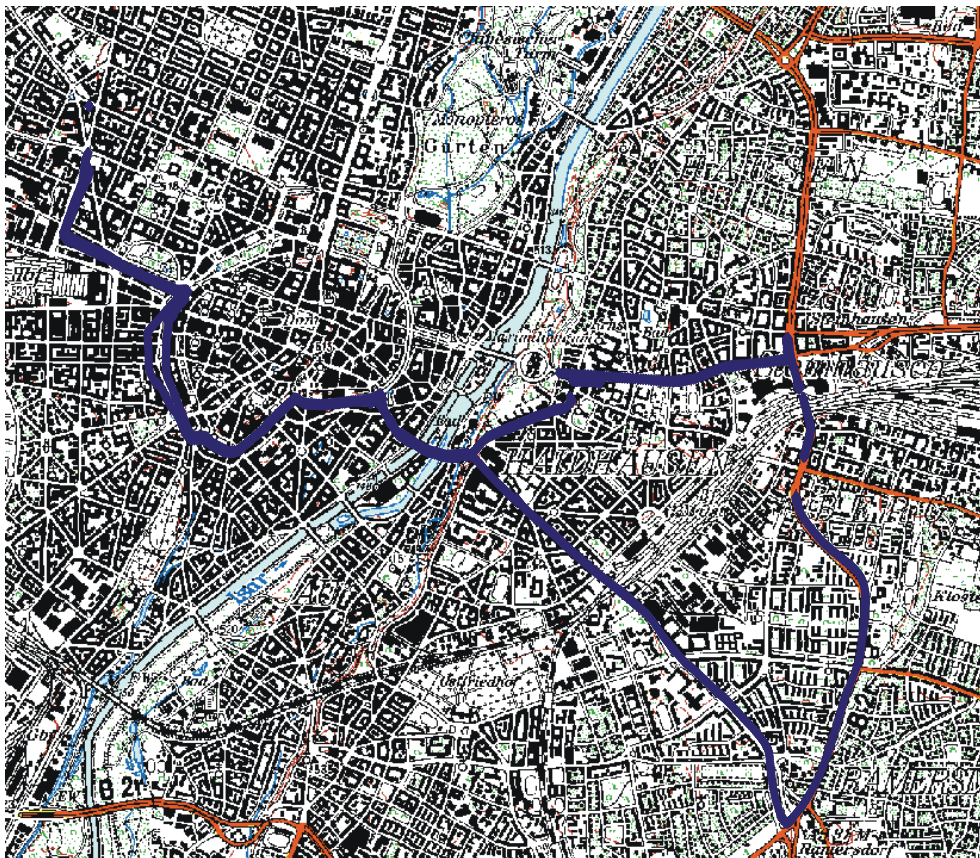


Abbildung 27: Fahrtroute 3, GPS-Daten (blaue Line), aufgenommen am 27.06.2001

3.2 Ermittlung der Emissionskennfelder aus den Münchener Onboard-Messungen

Es ist seit langem bekannt, dass die Verwendung der mittleren Fahrgeschwindigkeit allein unzureichend ist, um modellmäßig auf die Abgasemissionen während eines Fahrzyklusses zurückschliessen zu können. So führen Fahrzyklen mit hoher Standardabweichung der Beschleunigung bei gleicher mittlerer Fahrgeschwindigkeit gegenüber jenen mit geringerer Standardabweichungen der Beschleunigung zu höheren Emissionen [Joumard et al. 1990, Jost et al. 1992]. Hassel et al. haben gezeigt, dass es mittels der modalen Analyse (d. h. Messung der Emissionen und des Kraftstoffverbrauchs in Sekundenschritten) möglich ist, die Emissionen und den Kraftstoffverbrauch in Abhängigkeit von geeigneten Parametern zur Charakterisierung des Fahrverhaltens darzustellen [Hassel et al. 1994]. Bei der Auswahl geeigneter emissionsrelevanter Parameter gingen Hassel et al. von der für Nicht-Kat-Fahrzeuge gültigen Proportionalität zwischen Emission (E) und eingesetzter Motorleistung (P) aus:

$$E\left(\frac{g}{s}\right) \propto P\left(\frac{Nm}{s}\right) \quad (3.2.1)$$

Die eingesetzte Motorleistung teilt sich dabei auf in einen Anteil P_{tr} zur Überwindung der trägen Masse (m_{tr}) des Fahrzeugs

$$P_{tr} = m_{tr} \cdot b \cdot v, \quad (3.2.2)$$

wobei v die Geschwindigkeit und b die Beschleunigung des Fahrzeugs darstellt und einen Leistungsanteil P_{wr} zur Überwindung des Roll- und Windwiderstandes

$$P_{wr} = Z \cdot v, \quad (3.2.3)$$

welcher proportional zur notwendigen Zugkraft (Z) und zur Geschwindigkeit des Fahrzeugs ist.

Die Leistung (P_{tr}) zur Überwindung der trägen Masse ist dem Produkt ($v \cdot b$) proportional und kann als die auf die Fahrzeugmasse m_{tr} normierte Leistung (\ddot{P}_{tr}) interpretiert werden. In analoger Überlegung beschreibt (v) die mit der Zugkraft normierte Leistung zur Überwindung des Roll- und Windwiderstandes (\ddot{P}_{wr}).

Von Hassel et al. konnte gezeigt werden¹⁰, dass für Pkw ohne Katalysator und für EURO-1-Fahrzeuge die Parametrisierung der gemessenen Sekundendaten von Emission und Verbrauch gemäß \ddot{P}_{tr} und \ddot{P}_{wr} geeignet ist, um einen statistischen Zusammenhang zwischen den Fahrzeug-Betriebsparametern und den momentanen Emissionen herstellen zu können [Hassel et al. 1994].

In dieser Arbeit wurden die ursprünglich für Prüfstandsstudien angestellten Überlegungen von Hassel et al. aufgegriffen und Emissionskennfelder (oder Emissionsmatrices) für die Münchener Onboard-Messungen für ein EURO-4 3-Wege-Kat-Fahrzeug berechnet. Zu diesem Zweck wurden die gewonnenen Sekundendaten der Münchener Onboard-Messungen als Funktion der momentanen Geschwindigkeit v und dem Produkt aus $v \cdot b$ dargestellt. v und $v \cdot b$ spannen einen Variationsbereich von (0 bis 125 km/h im Abstand von 10 km/h) und $(-15^{11}$ bis $+15 \text{ m}^2/\text{s}^3$ im Abstand von $5 \text{ m}^2/\text{s}^3$) auf [Klemp und Mittermaier 2002]. Für jedes Matricelement $\Re(i, j)$ einer Emissionsmatrix $\Re(v, v \cdot b)$ wird der Mittelwert aller Emissions-Sekundendaten berechnet, die in das Intervall $(v - 5 \text{ km/h}) < v_i \leq (v + 5 \text{ km/h})$ und $[(v \cdot b) - 2.5 \text{ m}^2/\text{s}^3] < (v \cdot b)_j \leq [(v \cdot b) + 2.5 \text{ m}^2/\text{s}^3]$ fallen.

Aus dem in München gewonnenen Datensatz wurden die Kaltstart-Betriebsbedingungen entfernt, indem nur Daten mit mehr als 500 Sekunden Abstand zum Fahrtbeginn in die Kalkulation einbezogen wurden. Emissionsmatrices der Mittelwerte und die zugehörigen Standardabweichungen wurden für CO , CO_2 , Kraftstoffverbrauch, NO , NO_2 und HC – Gesamt berechnet [Klemp und Mittermaier 2002]. Abbildung 28 zeigt das Resultat exemplarisch für die Messgröße Gesamt-HC.

Folgende Trends sind beobachtbar:

- Höchste Mittelwerte der Sekundendaten der HC-Gesamt-Emissionen treten für hohe Geschwindigkeiten und hohe $(v \cdot b)$ -Werte auf.
- Hohe Emissionen treten in allen Geschwindigkeitsbereichen bei hohen $(v \cdot b)$ -Werten auf.
- Für Geschwindigkeiten bis ca. 100 km/h bleiben die HC-Gesamt-Emissionen unter 0,4 mg/s, wenn ein maximaler $(v \cdot b)$ -Wert von $10 \text{ m}^2/\text{s}^3$ nicht überschritten wird. Unter diesen Bedingungen findet man sogar eine klare Abnahme der HC-Gesamt-Emissionen im Bereich zwischen 30 km/h und 60 km/h.

¹⁰ Hassel et al. weisen darauf hin, dass die messtechnisch verursachte zeitliche Verschiebung der Emissions-Zeit-Verläufe gegenüber dem Geschwindigkeits-Zeit-Verlauf durch geeignete Algorithmen kompensiert werden müssen.

¹¹ Negative Werte für $v \cdot b$ resultieren aus den negativen Beschleunigungen während der Bremsvorgänge der Onboard-Messungen.

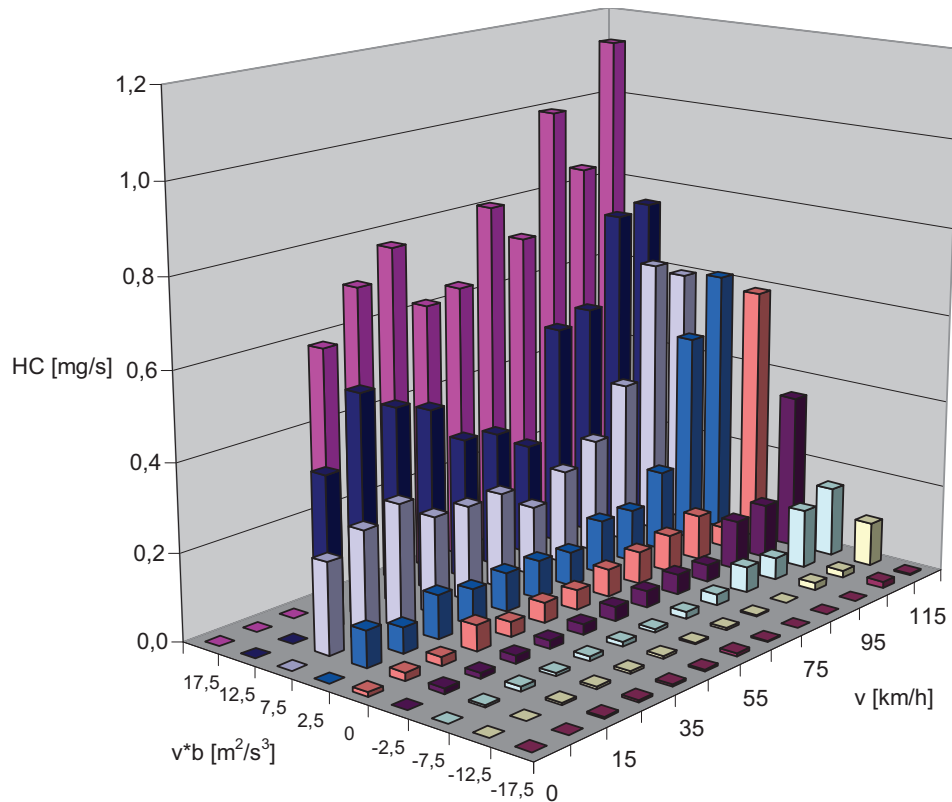


Abbildung 28: HC – Gesamt-Emissionen [mg/s] des MOBINET Fahrzeugs basierend auf den Münchener Onboard-Messungen als Funktion der Geschwindigkeit v [km/h] und dem Produkt $v \cdot b$ [m²/s³] (b : Beschleunigung). Negative ($v \cdot b$)-Werte resultieren aus Brems- und Verzögerungsphasen. Es ist erkennbar, dass die Schubabschaltung im Bereich negativer ($v \cdot b$)-Werte bis hin zu Geschwindigkeiten von ca. 80 km/h für nahezu vernachlässigbare HC – Gesamt-Emissionen sorgt.

Es wird deutlich, dass sich durch Fahren im mittleren Geschwindigkeitsbereich bei moderaten Leistungsanforderungen (+5 bis +10 m²/s³) beträchtliche Emissionserniedrigungen im Vergleich zu einem „offensiveren“ Fahrstil erzielen lassen. Die Reduktion der Anzahl von Beschleunigungsphasen, wie sie ein Ergebnis von Verkehrsverflüssigungsmaßnahmen sind, trägt ebenfalls deutlich zur Emissionsminderung bei.

3.3 Kaltstartemissionen

Neben der Generierung aktueller Emissionskennfelder wurden aus den Onboard-Messungen auch die Beiträge des Kaltstarts berechnet. Die Beiträge des Kaltstarts wurden bestimmt, indem die kumulierten Emissionen in den ersten 200 s nach einem Kaltstart (Kaltstartemissionen) den kumulierten Emissionen der gesamten Fahrt gegenübergestellt wurden.

Exemplarisch sind in Abbildung die auf die Gesamtemissionen normierten kumulierten Emissionen von CO , CO_2 , NO_x und HC – Gesamt einer Münchener Messfahrt mit Kaltstart dargestellt. Zusätzlich sind für die verschiedenen Schadstoffe die Anteile während der ersten 200 s (Kaltstartphase) an den kumulierten Emissionen der Messfahrt angegeben. Die Kaltstartemissionsanteile der Messfahrt am 12.07.2001 betragen für CO_2 6% und für NO_x 12 % der während der MOBINET Onboard-Fahrt anfallenden Emissionen. Für CO liegt der Kaltstartanteil bei 72 %, während der Kaltstartanteil bei den HC – Gesamt etwa 90 % beträgt.

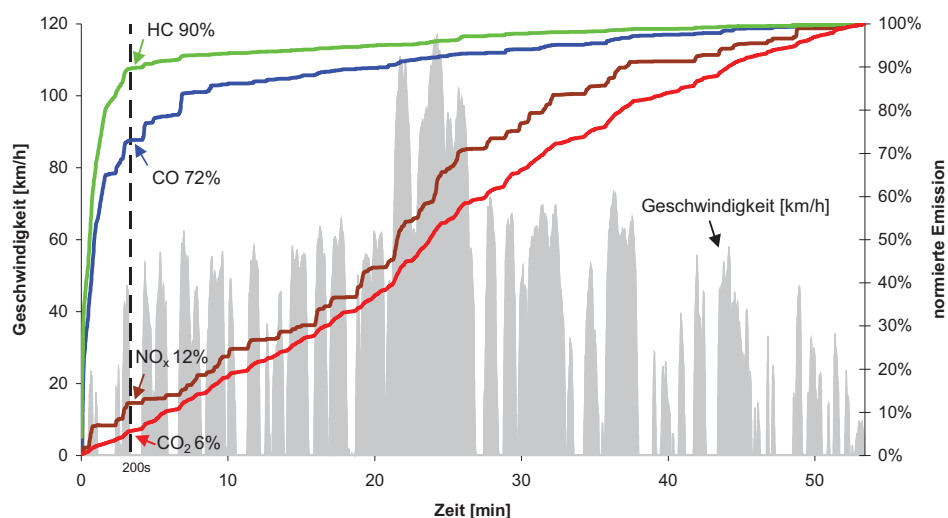


Abbildung 29: Normierte kumulierte Emissionen von CO , CO_2 , NO_x und HC – Gesamt während einer Messfahrt in München (11.07.2001, Kaltstart).

	Gesamtfahrt		Kaltstartanteil an der Gesamtemission			
	Weg	Zeit	CO ₂	CO	NO _x	HC-Ges.
morgens	(24±5) km	(61±13) min	(6±1) %	(64±11) %	(17±5) %	(87±6) %
abends	(25±6) km	(62±10) min	(6±1) %	(65±11) %	(15±4) %	(85±4) %
gesamt	(24±5) km	(61±11) min	(6±1) %	(64±11) %	(16±4) %	(86±5) %

Tabelle 4: Anteil des Kaltstarts (Emission bis 200 Sekunden nach Start) an der Gesamtemission bei allen Münchener Fahrten (Durchschnitt ± Standardabweichung).

In Tabelle 4 sind die durchschnittlichen Kaltstartemissionen aller Münchener Fahrten dargestellt. Es ist zu erkennen, dass keine signifikanten Unterschiede zwischen den morgendlichen Fahrten (vorhergehende Standzeit des Fahrzeugs 15 Stunden) und den abendlichen Fahrten mit Standzeiten von maximal 6 Stunden bestehen. Insofern können alle Fahrten als Kaltstartfahrten angesehen werden. Da die Unterschiede zwischen den einzelnen Fahrten relativ gering sind (erkennbar an den niedrigen Standardabweichungen), können die Messwerte zumindest für dieses Fahrzeug als typisch angesehen werden. Die Fahrtstrecken sind mit 20 – 30 km Länge für großstädtische Verhältnisse relativ lang; daher stellen die angegebenen Kaltstartanteile sogar eher untere Grenzen dar. Es wurde gefunden, dass beim Versuchsfahrzeug über 80 % der gesamten Kohlenwasserstoffemission und etwa zwei Drittel der gesamten Kohlenmonoxidemission während des Kaltstarts erfolgen. Sie sind somit unabhängig vom Fahrtverlauf und durch verkehrsverflüssigende Maßnahmen prinzipiell nicht zu reduzieren. Ihre Vermeidung ist nur durch den Verzicht auf die jeweilige Fahrt oder durch kraftfahrzeugtechnische Maßnahmen möglich, z. B. durch motornahe Anbringung des Katalysators zur Verringerung der Kaltstartphase. Stickoxide werden dagegen vorwiegend in Beschleunigungsphasen während betriebswarmer Bedingungen emittiert. Das Ausmaß ihrer Verminderung durch Verkehrsverflüssigungsmaßnahmen ist somit am besten beeinflussbar.

3.4 Zusammenfassung

Es wurden drei verschiedene Routenverläufe für die Münchener Onboard-Messungen ausgewählt, welche jeweils mehrfach morgens und abends während der täglichen Hauptverkehrszeiten befahren wurden. Insgesamt wurden sekundliche Daten über einen Zeitraum von mehr als 20 h aufgezeichnet (483 km Fahrtstrecke).

Der Zusammenhang zwischen momentanen Fahrbedingungen und momentanem Emissionsverhalten wurde dargestellt und die Parametrisierung in Form von Emissionskennfeldern als Funktion von momentaner Geschwindigkeit (v) und Geschwindigkeit * Beschleunigung ($v \cdot b$) motiviert.

Es wurde für die verschiedenen Abgaskomponenten eine Vorschrift zur Abtrennung des jeweiligen Kaltstartanteils vom Gesamtdatensatz einer Messfahrt angegeben und die unterschiedliche Bedeutung des Kaltstartanteils für die verschiedenen Komponenten bestimmt. Für eine mittlere Fahrdauer von 60 min liegt der Anteil der Kaltstartemissionen dieses D-4-Fahrzeuges bei nahezu 90 %, für CO bei ca. 60 %, wohingegen der Kaltstartanteil für NO_x bei lediglich 16 % liegt.

4 Prüfstandsmessungen

4.1 Emissionsbestimmung an Rollenprüfständen

Für die quantitative Bestimmung der Abgasemissionen von Kraftfahrzeugen werden seit langem Rollenprüfstände eingesetzt, die den Betrieb der Fahrzeuge im realen Verkehr simulieren sollen. Die Reifen der Antriebsachse des zu messenden Fahrzeugs treiben dabei eine mit zuschaltbaren Schwungmassen versehene Rolle an, welche zusätzlich mit einer variablen Bremseinrichtung ausgerüstet ist. Auf diese Weise können unterschiedliche Trägheitsmomente und Wind- und Rollwiderstände an die individuellen Bedingungen des zu messenden Fahrzeugs angepasst werden. Die notwendige Motorkühlung wird durch ein von der Fahrzeuggeschwindigkeit gesteuertes Gebläse realisiert. Das Fahrzeug wird vom Fahrer nach einem vorgegebenen Fahrprogramm (Geschwindigkeits-Zeit-Kurve mit vorgegebenen Schaltwechseln) auf der Rolle betrieben. Bei der Übertragung der Resultate von Prüfstandsuntersuchungen auf den Betrieb im realen Straßenverkehr wird vorausgesetzt, dass die am Prüfstand und auf der Straße gemessenen Emissionen gleich sind, wenn unter gleichen Geschwindigkeitsbedingungen die Kräfte, die auf das Fahrzeug einwirken, auf der Straße und am Prüfstand im zeitlichen Mittel gleich sind.

4.2 Der MOBINET-Prüfstandszyklus

Um einen Vergleich von Onboard-Messungen im realen Straßenverkehr mit Messungen an Rollenprüfständen zumindest grundsätzlich zu ermöglichen, muss auf der Straße wie am Prüfstand das gleiche Fahrmuster absolviert werden. Aus den über 70.000 Sekundendaten aus dem Münchener Straßenverkehr wurden einzelne Teile ausgewählt und zu einem Prüfstandszyklus vereinigt, im Folgenden als „MOBINET-Zyklus“ bezeichnet. Er sollte folgende Bedingungen erfüllen:

- alle Teilabschnitte wurden tatsächlich so auf der Straße gefahren
- die Häufigkeitsverteilungen von Geschwindigkeit, Beschleunigung und abgerundeter Fahrzeugleistung entsprechen denen des Gesamtdatensatzes
- der Zyklus ist am Rollenprüfstand auch tatsächlich absolvierbar

In Abbildung 30 bis Abbildung 36 sind die aus den Münchener Messfahrten ermittelten Geschwindigkeits- (v), Beschleunigungs- (b), und $v \cdot b$ -Verteilungen denen des MOBINET-Zyklusses gegenüber gestellt. Aus der guten Übereinstimmung der Häufigkeitsverteilungen aller drei Kenngrößen kann geschlossen werden, dass der MOBINET-Zyklus die in München vorgefundenen Verkehrsflussbedingungen gut beschreibt. Abbildung 37 zeigt den Zeitverlauf des MOBINET-Zyklus’.

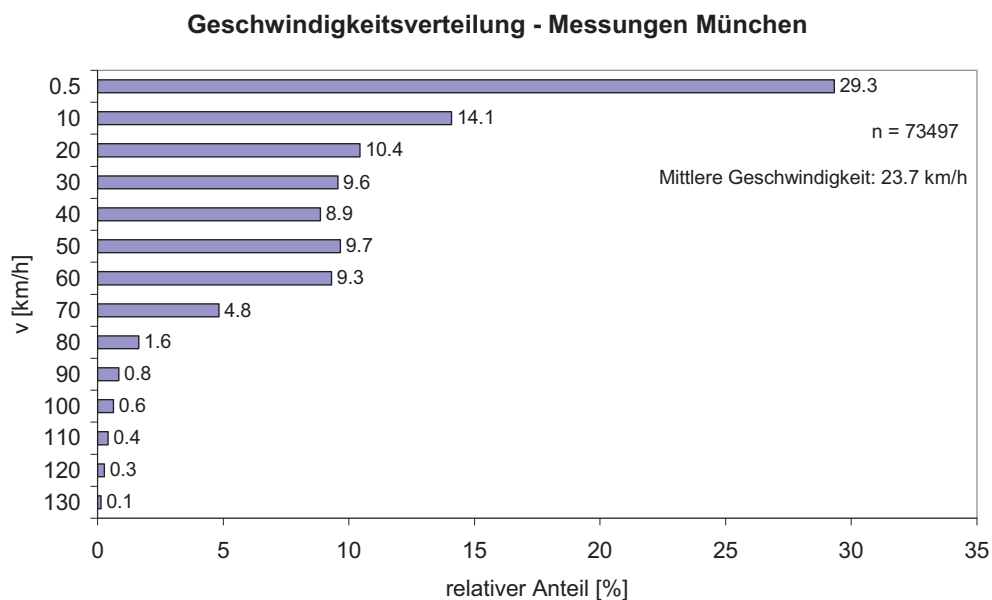


Abbildung 30: Häufigkeitsverteilung der Geschwindigkeit (v) der Messfahrten in München

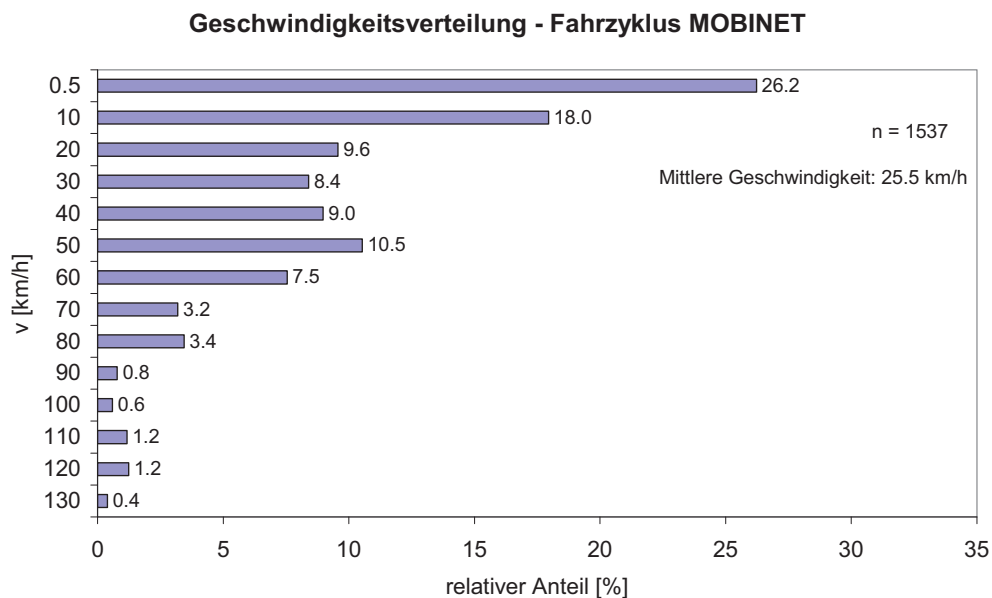


Abbildung 31: Häufigkeitsverteilung der Geschwindigkeit (v) beim Prüfstandszyklus MOBINET

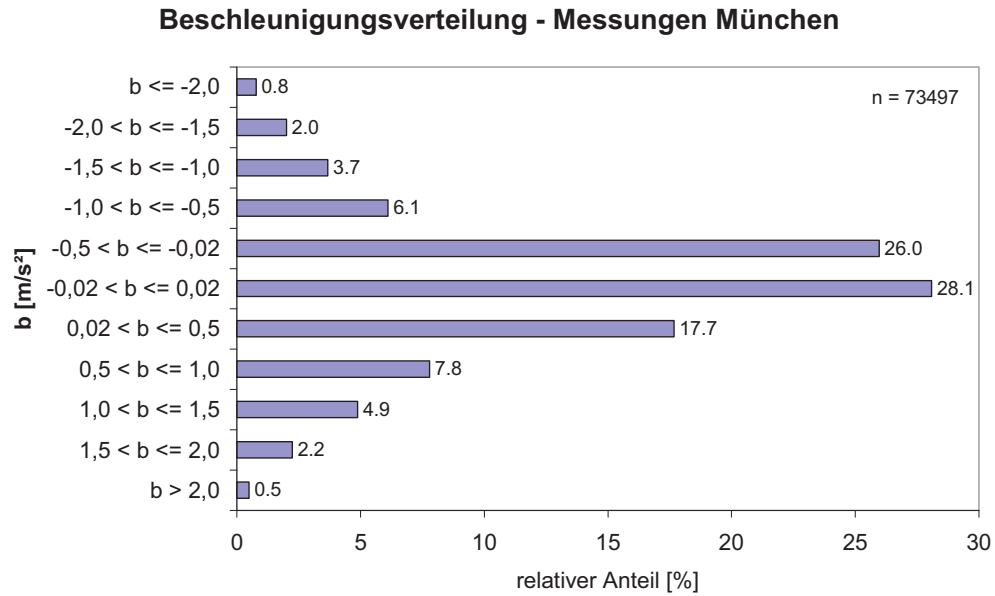


Abbildung 32: Häufigkeitsverteilung der Beschleunigung (b) der Messfahrten in München

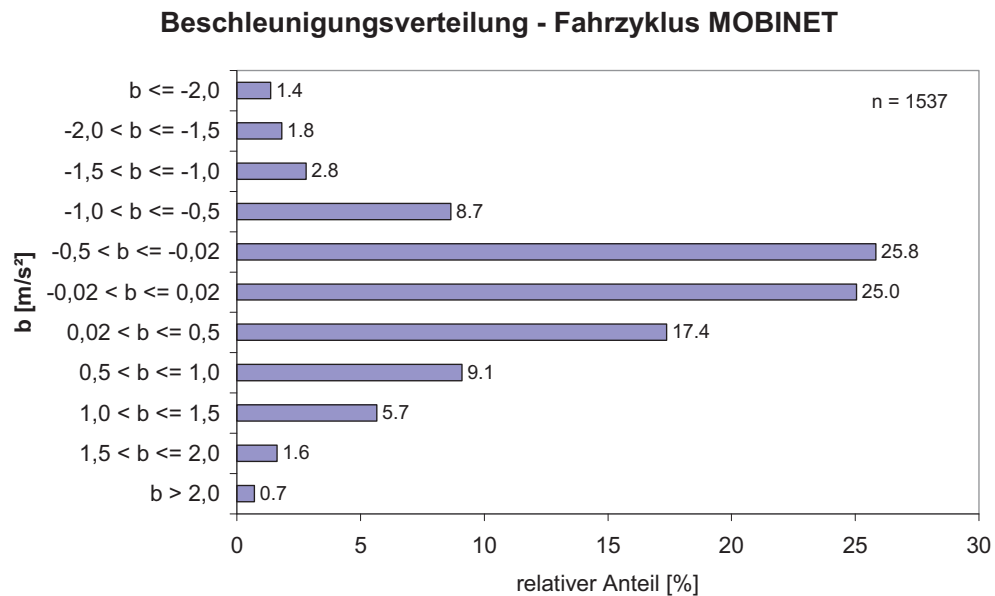


Abbildung 33: Häufigkeitsverteilung der Beschleunigung (b) beim Prüfstandszyklus MOBINET

Verteilung der spezifischen Leistung - Messungen München

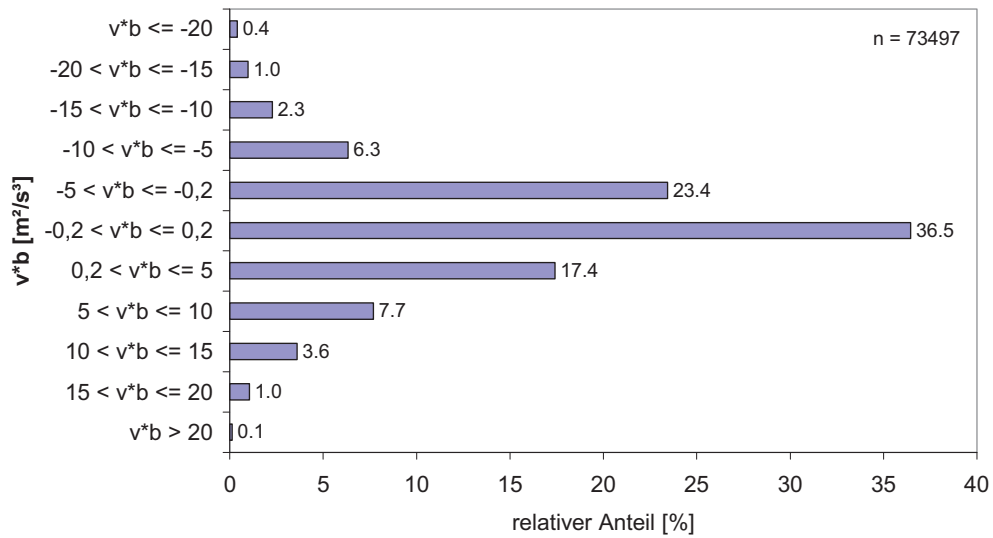


Abbildung 34: Häufigkeitsverteilung der spezifischen Leistung ($v \cdot b$) der Messfahrten in München

Verteilung der spezifischen Leistung - Fahrzyklus MOBINET

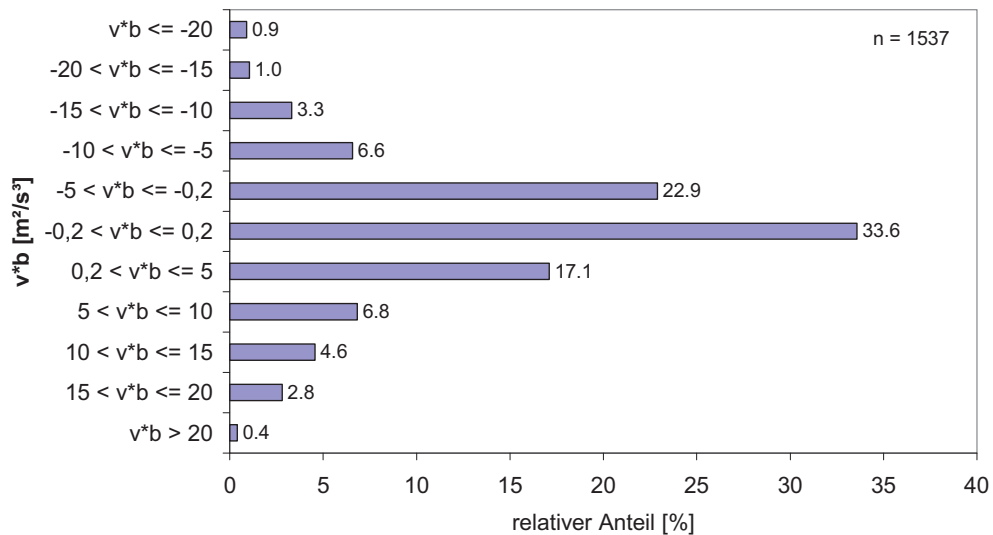


Abbildung 35: Häufigkeitsverteilung der spezifischen Leistung ($v \cdot b$) beim Prüfstandszyklus MOBINET

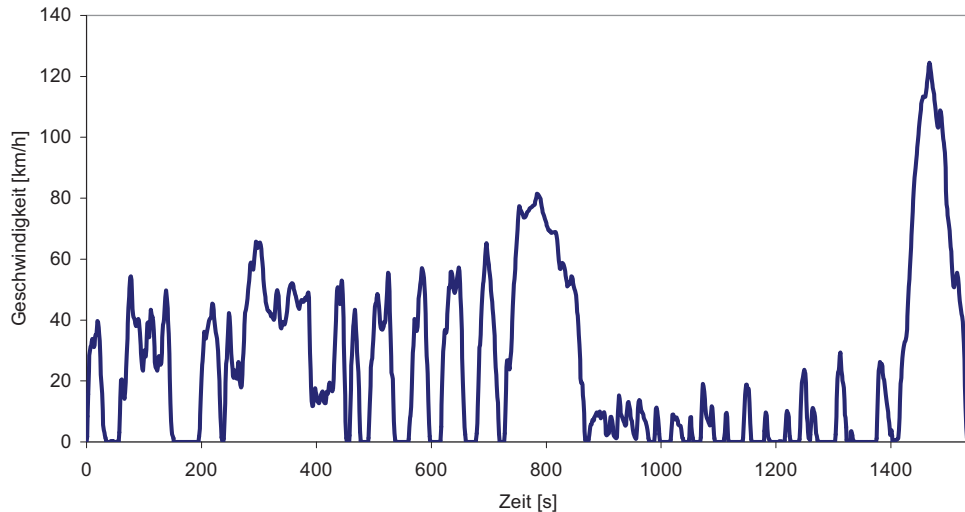


Abbildung 36: Geschwindigkeitsverlauf als Funktion der Zeit für den aus den gemessenen Fahrparametern synthetisierten MOBINET-Prüfstandszyklus

Der MOBINET-Prüfstandszyklus ist aus tatsächlich im Münchener Verkehr gemessenen Fahrparameteraufzeichnungen zusammengesetzt. Der erste Teil des Fahrzyklus ist durch kurze Beschleunigungs-, Verzögerungs- und Haltephasen gekennzeichnet, wie sie typisch sind bei Stadtverkehr, der durch Ampelanlagen geregelt wird. Im Anschluss daran folgt eine ca. 100 sekundliche Phase mit einer Maximalgeschwindigkeit von mehr als 70 km/h, die den höheren Geschwindigkeitsbereich abdeckt, wie er bei Fahrten auf dem Mittleren Ring auftrat. Der Bereich von 900 bis 1400 Sekunden deckt den erheblichen Anteil von Stop-and-Go-Verkehr im Münchener Straßenverkehr ab. Den Abschluss bildet ein Autobahnanteil mit einer Maximalgeschwindigkeit von 120 km/h, wie sie auf Teilen der Fahrtroute 1 (vgl. Abbildung 25) beim Befahren der A8 und A99 auftrat.

4.3 Vergleich des neuen MOBINET-Prüfstandszyklus' mit etablierten Prüfstandszyklen

Ein weiterer Schwerpunkt der statistischen Datenanalyse war der Beantwortung der Frage gewidmet, mit welcher Qualität bisher vorhandene Prüfstandszyklen (FTP-75-Zyklus, NEFZ-Zyklus und der vom TÜV-Rheinland entwickelte Autobahnzyklus) die bei den Münchener Stadtfahrten vorgefundenen Häufigkeitsverteilungen der Kenngrößen v , b und $v \cdot b$ abbilden können.

4.3.1 Charakteristische Eigenschaften

NEFZ: Zertifikationszyklus für alle Neufahrzeuge in der EU; Geschwindigkeitsbereich: 0 bis 120 km/h mit deutlich geringeren massenormierten Leistungsanforderungen als im realen Straßenverkehr (vgl. Abbildung 41). Beginn des Zyklus unter normierten Kaltstartbedingungen.

US-FTP-75: Zertifikationszyklus für alle Neufahrzeuge in den USA; Geschwindigkeitsbereich: 0 bis 90 km/h (vgl. Abbildung 44). Befriedigende Abbildung des amerikanischen Fahrverhaltens (Höchstgeschwindigkeit: 90 km/h); vergleichbare massenormierte Leistungsanforderungen wie im realen Straßenverkehr in den USA. Beginn des Zyklus unter normierten Kaltstartbedingungen.

Autobahnzyklus: Übertragung des Fahrverhaltens unter Autobahnbedingungen (vgl. Abbildung 48); Geschwindigkeitsbereich: 80 – 160 km/h, Messung des Abgasausstoßes im betriebswarmen Zustand.

MOBINET-Zyklus: Abbildung des in München im realen Verkehr aufgezeichneten Geschwindigkeits- und Beschleunigungsverhaltens, d.h. der MOBINET-Zyklus besitzt die gleichen Geschwindigkeitsverteilungen (v) und massenormierten Leistungsverteilungen ($v \cdot b$), wie sie unter Onboard-Bedingungen in München beobachtet wurden (vgl. Abbildung 36); Messung des Abgasausstoßes im betriebswarmen Zustand.

4.3.2 Statistische Vergleiche

Die nachstehenden Abbildungen zeigen den Geschwindigkeitsverlauf sowie die v -, b - und $v \cdot b$ -Häufigkeitsverteilungen der drei etablierten Prüfstandszyklen. Die entsprechenden Darstellungen für den MOBINET-Zyklus sind bereits im Kapitel 4.2 abgebildet.

Der MOBINET-Zyklus weist mit 25,5 km/h die geringste mittlere Geschwindigkeit der betrachteten 4 Prüfstandszyklen auf (NEFZ-Zyklus: 32,5 km/h, US-FTP-75-Zyklus: 34,1 km/h und Autobahnzyklus: 117,5 km/h). Der Autobahnzyklus besitzt keine

Niedriggeschwindigkeitsphase und deckt nur den Bereich zwischen 90 km/h und 160 km/h ab.

Im Vergleich zum NEFZ- und US-FTP-75 hat der MOBINET-Fahrzyklus einen höheren Anteil an Stop-and-Go-Phasen: MOBINET: Anteil 0 – 20 km/h: 54 %; US-FTP-75: 30 %; NEFZ: 43 %.

In Bezug auf die v - und $v \cdot b$ -Häufigkeitsverteilungen sind die Ähnlichkeiten zwischen MOBINET-Zyklus und US-FTP-75 größer als zum NEFZ. Teilweise ist dies sicherlich dadurch begründet, dass der NEFZ ein hochsymmetrisches synthetisches Fahr-muster aufweist, während die beiden anderen Fahrzyklen aus realen Fahrmustern abgeleitet sind.

Eine Analyse der Häufigkeitsverteilung der spezifischen Leistung ($v \cdot b$) zeigt, dass der MOBINET-Zyklus rund ein Drittel (33,6 %) betragsmäßig sehr kleiner $v \cdot b$ -Werte ($\pm 0,2 \text{ m}^2/\text{s}^3$) besitzt. Der FTP-75-Zyklus liegt mit 26,1 % Anteil noch etwas niedriger, der NEFZ mit einem entsprechenden Anteil von 66,1 % dagegen deutlich höher. Der Anteil höherer positiver spezifischer Leistungen ($v \cdot b \geq 10 \text{ m}^2/\text{s}^3$) beträgt beim MOBINET-Zyklus 7,8 %, beim US-FTP 4% und beim Autobahn-Zyklus 7 %, während sie beim NEFZ nur mit einem Anteil von 0,3 % vertreten sind.

Von den betrachteten Zyklen weist der US-FTP-75 die größte Ähnlichkeit zum neu entwickelten MOBINET Zyklus auf. Es ist aber deutlich geworden, dass auch der US-FTP-75 die im Münchener Verkehr von uns gemessenen Fahrparameterverteilungen keineswegs ähnlich gut abbilden kann wie der MOBINET Fahrzyklus (vgl. dazu Abbildung 49).

Fahrzyklus NEFZ

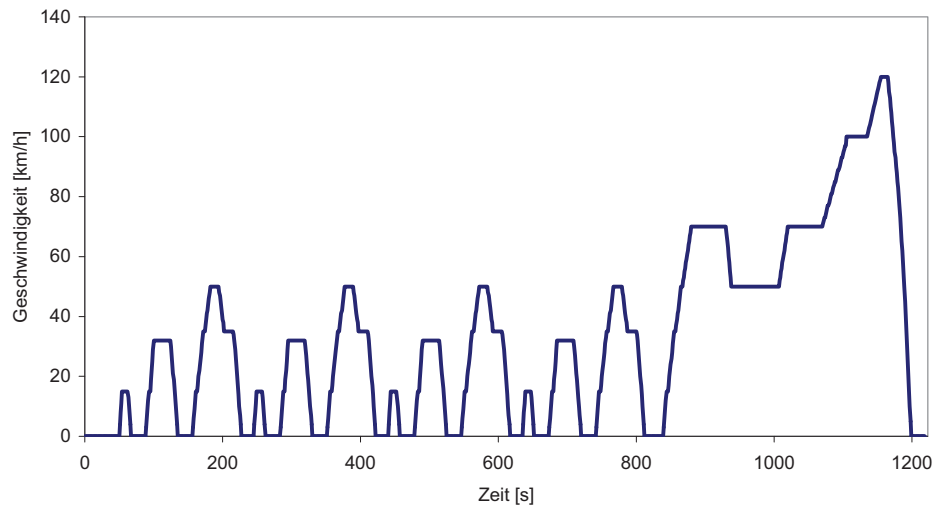
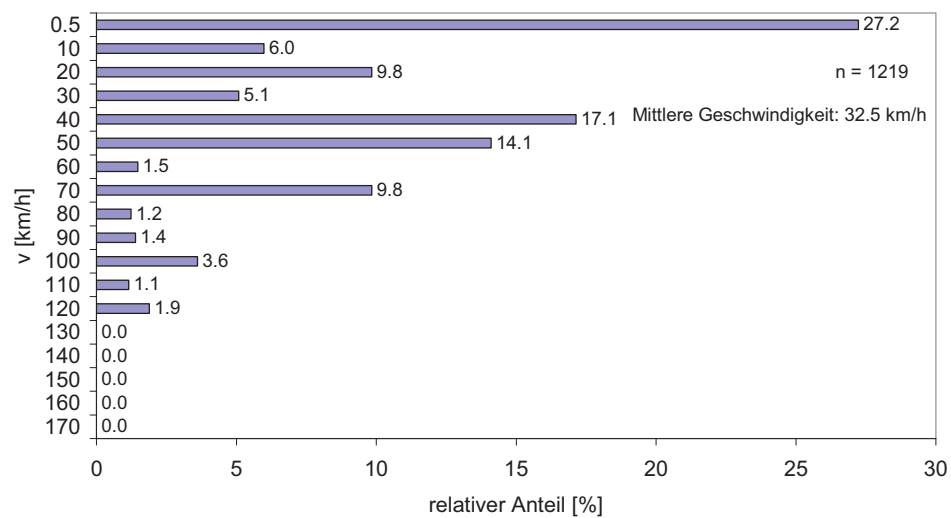


Abbildung 37: Geschwindigkeitsprofil beim Fahrzyklus NEFZ

Geschwindigkeitsverteilung - Fahrzyklus NEFZ

Abbildung 38: Verteilung der Geschwindigkeitswerte (v) beim Fahrzyklus NEFZ

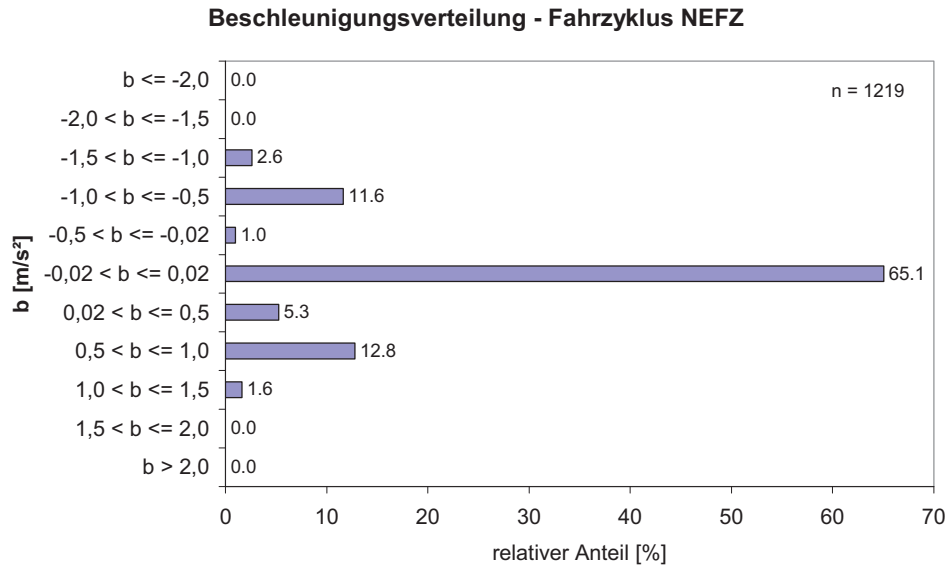


Abbildung 39: Verteilung der Beschleunigungswerte (b) beim Fahrzyklus NEFZ

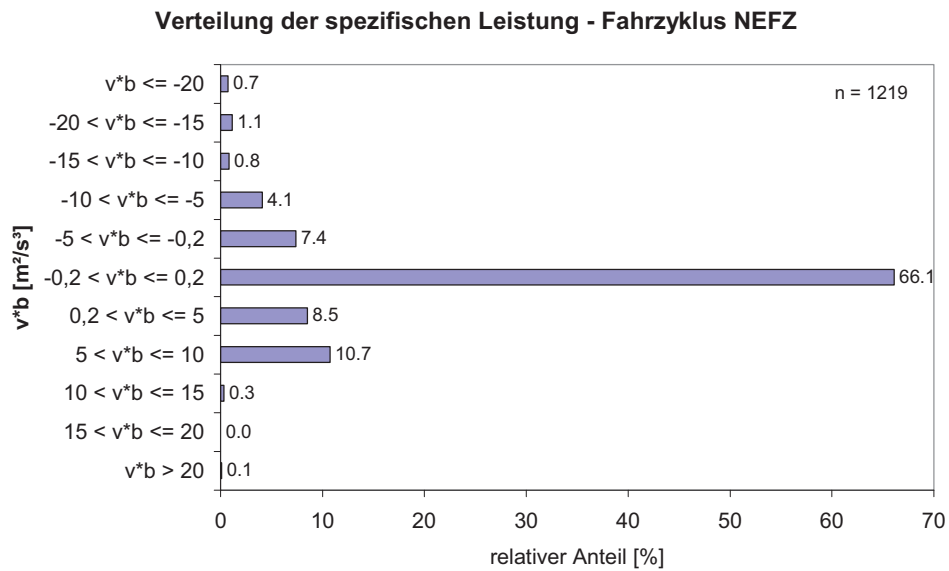


Abbildung 40: Verteilung der Werte der spezifischen Leistung ($v \cdot b$) beim Fahrzyklus NEFZ

Fahrzyklus US-FTP-75

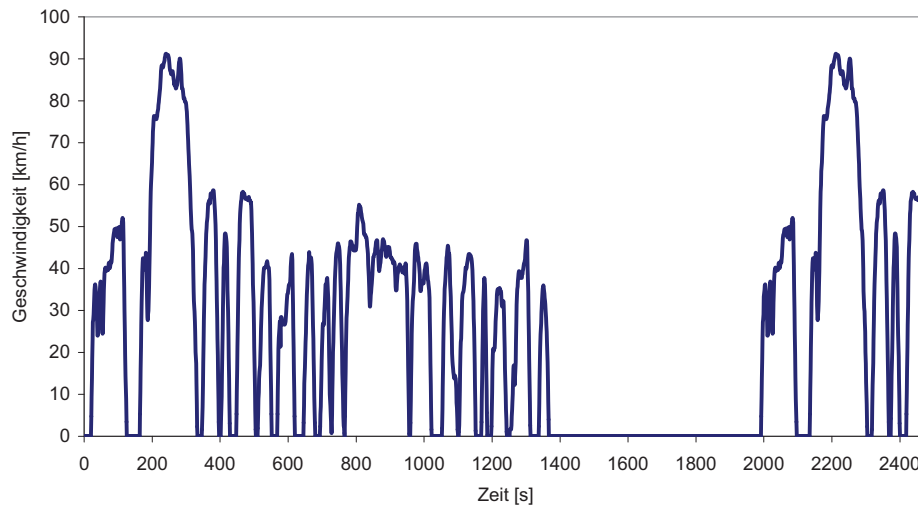
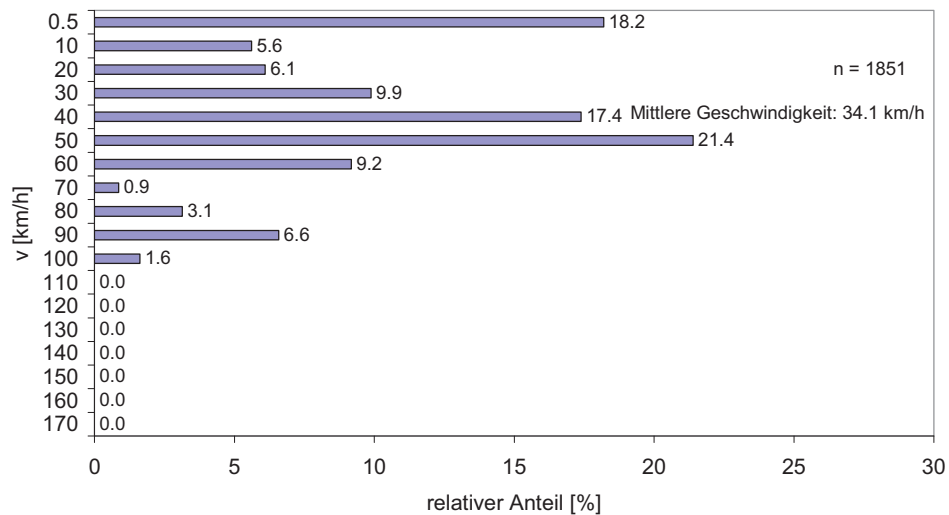


Abbildung 41: Geschwindigkeitsprofil beim Fahrzyklus US-FTP-75

Geschwindigkeitsverteilung - Fahrzyklus US-FTP-75

Abbildung 42: Verteilung der Geschwindigkeitswerte (v) beim Fahrzyklus US-FTP-75

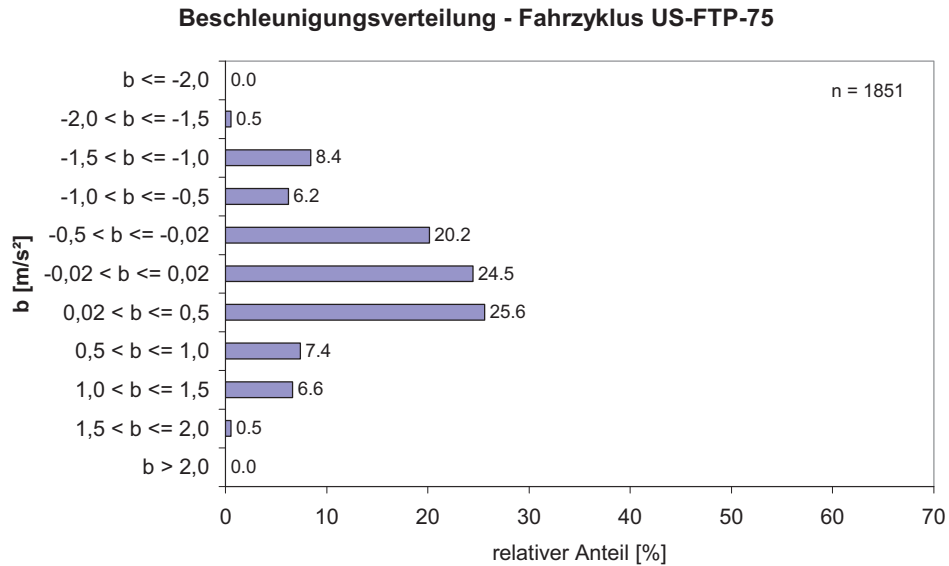


Abbildung 43: Verteilung der Beschleunigungswerte (b) beim Fahrzyklus US-FTP-75

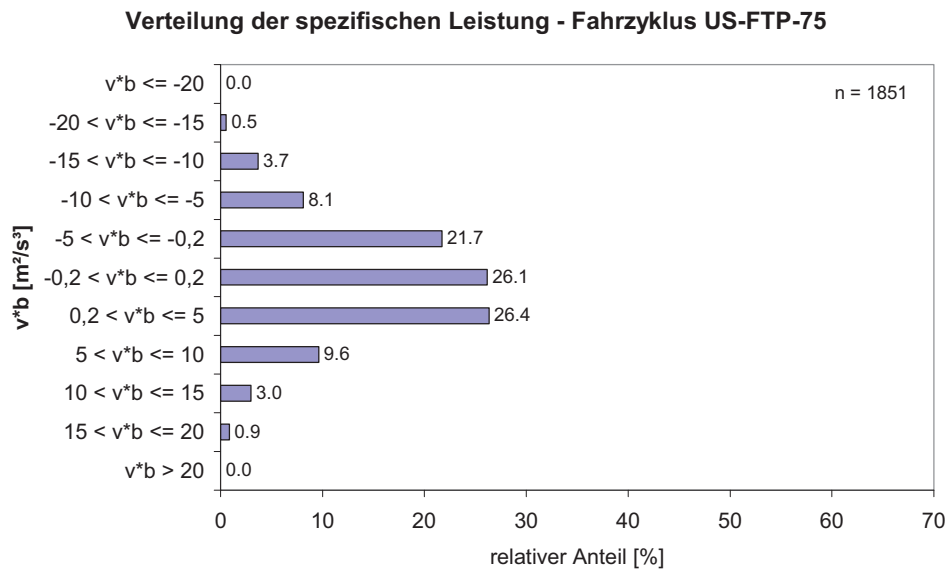


Abbildung 44: Verteilung der Werte der spezifischen Leistung ($v \cdot b$) beim Fahrzyklus US-FTP-75

Fahrzyklus Autobahn

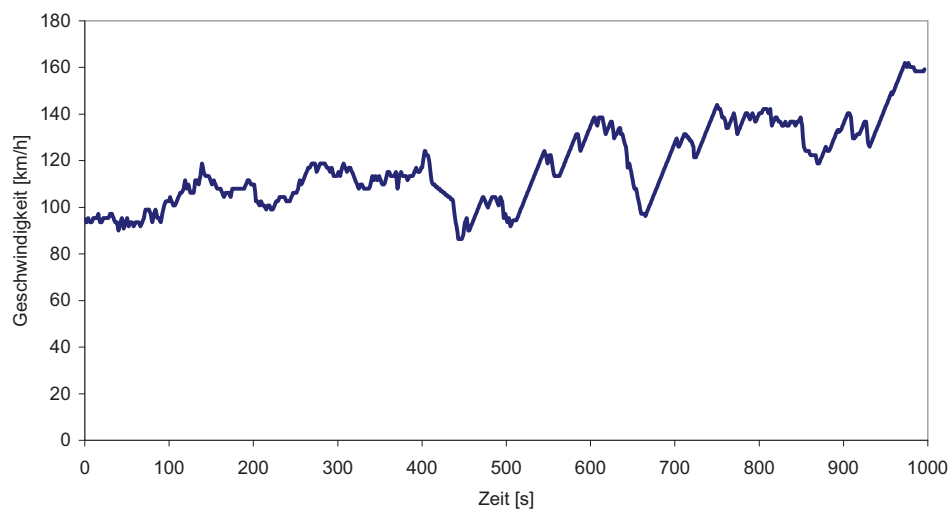


Abbildung 45: Geschwindigkeitsprofil beim Fahrzyklus Autobahn

Geschwindigkeitsverteilung - Fahrzyklus Autobahn

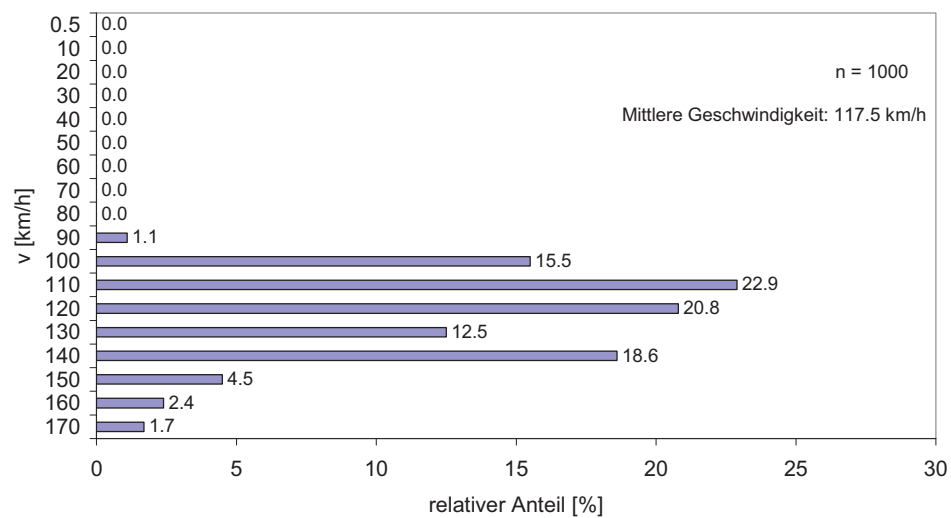


Abbildung 46: Verteilung der Geschwindigkeitswerte (v) beim Fahrzyklus Autobahn

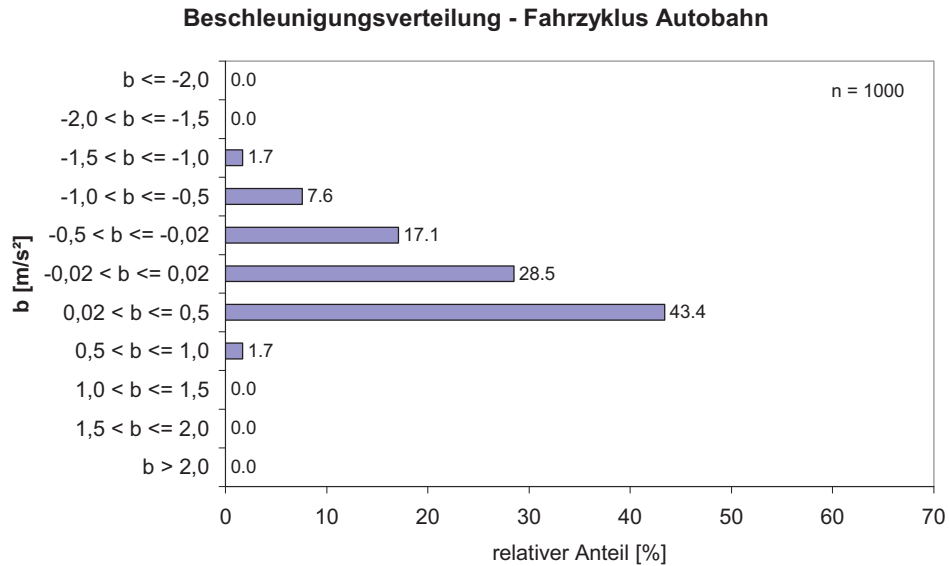


Abbildung 47: Verteilung der Beschleunigungswerte (b) beim Fahrzyklus Autobahn

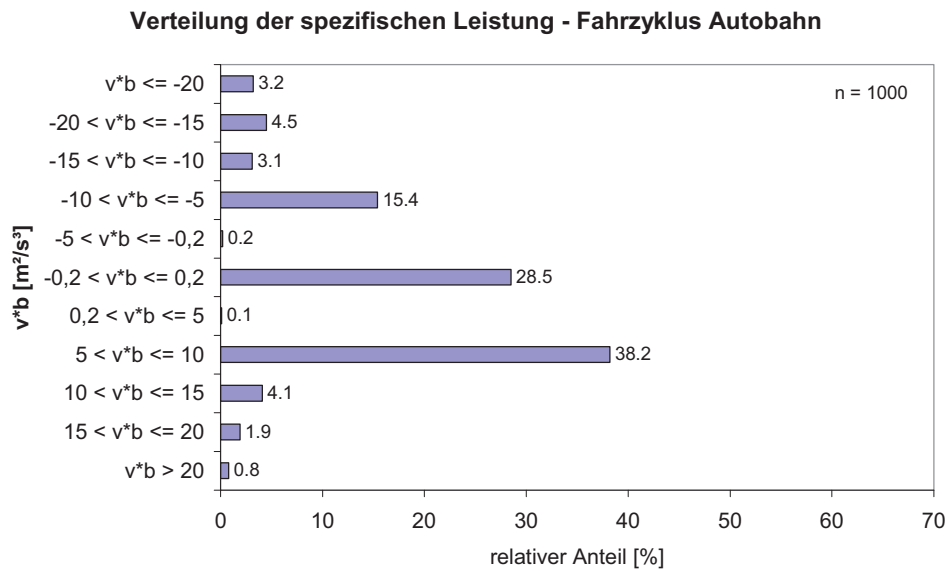


Abbildung 48: Verteilung der Werte der spezifischen Leistung ($v \cdot b$) beim Fahrzyklus Autobahn

4.3.3 Analyse von Geschwindigkeit- vs. Geschwindigkeit * Beschleunigung (v - vs. $v \cdot b$ -Diagramme)

Die letzte Aussage von Kapitel 4.3.2 soll hier anhand der vergleichenden Analyse der v vs. $v \cdot b$ -Auftragungen begründet werden. In Abbildung 49 sind die während der Münchener Kampagnen gewonnenen Sekundendaten für v und $v \cdot b$ dargestellt¹². Zum Vergleich sind die besetzten v - und $v \cdot b$ -Messpunkte aus dem NEFZ, dem FTP-75 und dem Autobahnzyklus wiedergegeben.

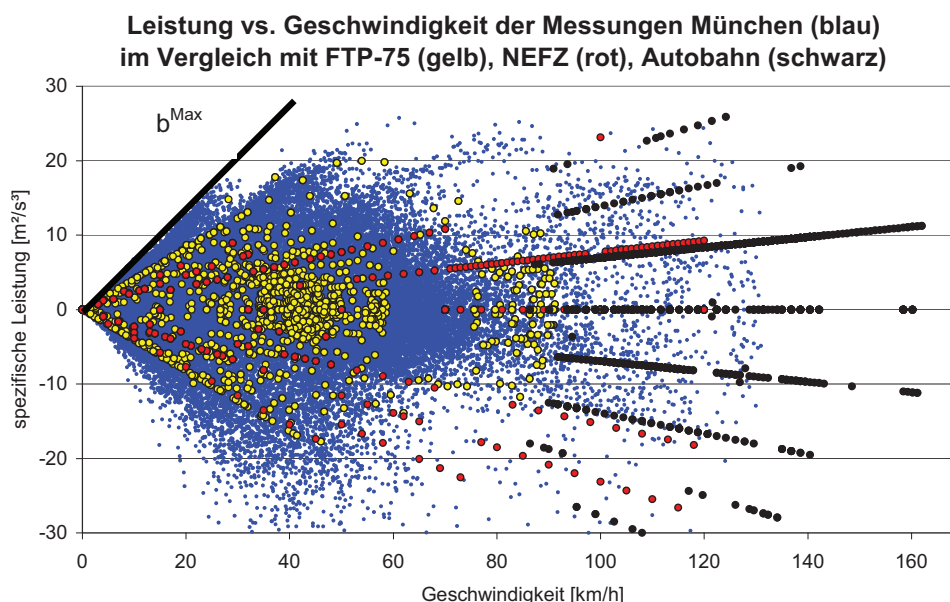


Abbildung 49: Darstellung der Sekundendaten der Geschwindigkeit (v) und der spezifischen Leistung ($v \cdot b$) für die Münchener Messungen und Vergleich mit den entsprechenden Darstellungen für drei Prüfstandszyklen (US FTP 75-, NEFZ- und Autobahn-Zyklus). Der positive Steigung der Einhüllenden der Sekundendaten von v und ($v \cdot b$) gibt die maximale Beschleunigung¹³ (b^{Max}) für die Münchener Onboard-Messungen wieder.

¹² In gleicher Dichte liegen Sekundendaten für CO, NO_x, CO₂ und Gesamt-HC vor..

¹³ b^{Max} ist eine untere Grenze der tatsächlich in München beobachteten maximalen Beschleunigungswerte, da der Mondeo mit 1,7 t und 115 PS vergleichsweise schwach motorisiert ist. Es ist nicht auszuschließen, dass dieses Fahrzeug im Münchener Verkehr eher eine „bremsende Wirkung“ erzeugt hat und das durchschnittliche b^{Max} noch signifikant höher lag.

Anhand des Vergleichs der Münchener Fahrparameterdaten mit denen der drei Prüfstandszyklen lassen sich folgende Aussagen ableiten:

- Innerhalb der gesamten interessierenden¹⁴ Fläche, die durch die Intervalle $0 \text{ km/h} < v < 130 \text{ km/h}$ und $-15 \text{ m}^2/\text{s}^3 < v \cdot b < 15 \text{ m}^2/\text{s}^3$ aufgespannt wird, ist die Besetzungsdichte der aus den Münchener Messungen gewonnenen Fahrparameterdaten wesentlich höher als die der aus den betrachteten Prüfstandszyklen (vgl. Abbildung 49) gewonnene Besetzungsdichte. Somit kann bei einer Clusterung der Sekundendaten der Emissionen in v - und $v \cdot b$ -Intervalle mit üblichen Intervallbreiten ($\Delta v = 10 \text{ km/h}$, $(\Delta(v \cdot b)) = 5 \text{ m}^2/\text{s}^3$), wie sie für eine Erstellung von Emissionskennfeldern (s. u.) notwendig ist, immer ein statistisches Ensemble von Sekundendaten betrachtet und somit jeweils ein Mittelwert und eine Standardabweichung angegeben werden.
- Aufgrund der hohen Symmetrie des NEFZ ist die Anzahl unterschiedlicher v - und $v \cdot b$ -Datenpunkte insgesamt deutlich geringer als bei den beiden anderen Prüfstandszyklen. Für die Erstellung von Emissionskennfeldern aus Prüfstandszyklen ist es daher von Vorteil, wenn die Prüfstandszyklen unsymmetrische Zeitverläufe (d. h. Beschleunigungs- und Verzögerungsphase verlaufen nicht spiegelsymmetrisch wie im Fall des NEFZ) besitzen, so dass eine möglichst hohe Zahl unterschiedlicher Betriebszustände abgedeckt werden kann.
- Wie aus dem Vergleich der positiven Maximalsteigung der Einhüllenden der in München gemessenen v - und $v \cdot b$ -Sekundendaten mit der aus den Prüfstandsdaten ermittelten positiven Maximalsteigung hervorgeht (vgl. Abbildung 49), sind in den Prüfstandszyklen die im Münchener Straßenverkehr vorgefundenen maximalen Beschleunigungen nicht enthalten. Das zugehörige Emissionsverhalten kann daher bei Verwendung dieser Zyklen nicht abgebildet und vermessen werden.
- Es zeigt sich, dass keiner der drei in Abbildung 49 dargestellten Prüfstandszyklen den Bereich von 60 bis ca. 75 km/h und $v \cdot b$ -Werten $< 5 \text{ m}^2/\text{s}^3$ abdecken kann.

¹⁴ Innerhalb dieser Fläche liegen über 97% aller im Rahmen der Münchener Messfahrten aufgenommenen Sekundendaten von v und $v \cdot b$.

Abbildung 50 zeigt den Vergleich zwischen den während der Münchener Kampagnen gemessenen v - und $v \cdot b$ -Sekundendaten und den entsprechenden Datenpunkten für den neu entwickelten MOBINET-Fahrzyklus. Es ist erkennbar, dass der MOBINET-Fahrzyklus die durch die gemessenen v - und $v \cdot b$ -Sekundendaten aufgespannte Fläche vollständiger abdeckt als jeder der drei anderen Fahrzyklen (vgl. Abbildung 49). Insbesondere werden auch die in München gemessenen Maximalbeschleunigungen durch den Zyklus adäquat erfasst.

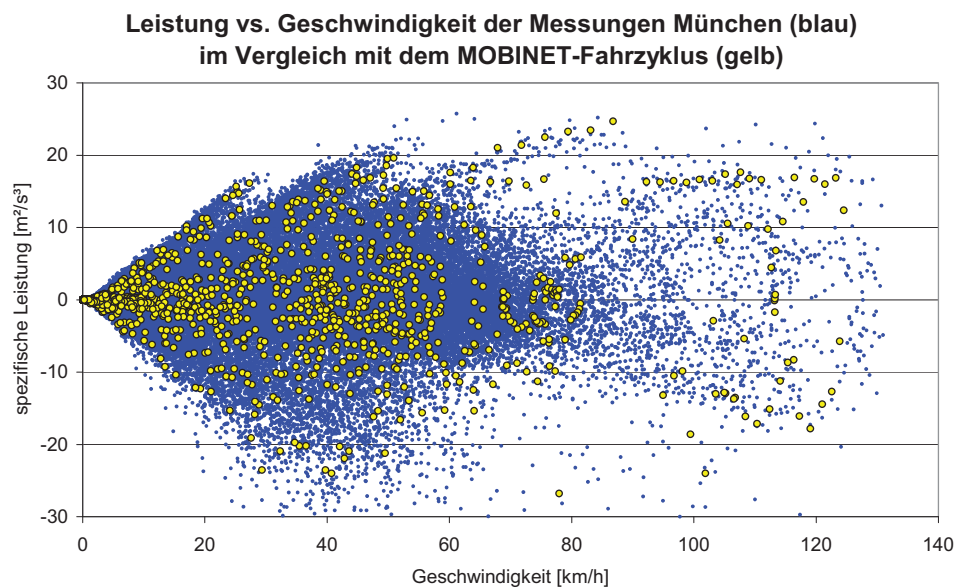


Abbildung 50: Darstellung des MOBINET-Fahrzyklusses im v versus $(v \cdot b)$ -Diagramm und Vergleich mit den gemessenen Fahrparameterdaten.

4.4 Weitere Fahrzyklen

Im Projekt ARTEMIS (Assessment and Reliability of Transport Emission Models and Inventory Systems, <http://www.trl.co.uk/artemis>) sind in jüngster Zeit neue Prüfstandszyklen entwickelt worden. Gegen Ende des Projektes war es möglich, das Versuchsfahrzeug Ford Mondeo auch unter den Bedingungen dieser CADC-Zyklen Urban, Road und Motorway sowie des SFTP US06 zu testen.

Der CADC (Common ARTEMIS Driving Cycle) besteht aus den drei Einzelfahrzyklen Urban (Abbildung 51 - Abbildung 54), Road (Abbildung 55 - Abbildung 58) und Motorway (Abbildung 59 – Abbildung). In ihrer Kombination sollen sie realem Fahrverhalten in Europa besser entsprechen als die bislang verwendeten Fahrzyklen. Der Urban-Zyklus entspricht städtischem Fahren mit Geschwindigkeiten bis 58 km/h; der Road-Zyklus Überland-Fahrten mit Geschwindigkeiten bis 112 km/h und der Motorway-Zyklus Autobahn-Fahrten mit Geschwindigkeiten bis 150 km/h. Die maximalen massenormierten Leistungsanforderungen sind mit $17 \text{ m}^2/\text{s}^3$ (Urban), $25 \text{ m}^2/\text{s}^3$ (Road) bzw. $24 \text{ m}^2/\text{s}^3$ (Motorway) relativ hoch und entsprechen realer Fahrweise. Die Zyklen werden im betriebswarmen Zustand gefahren; der Urban-Zyklus zusätzlich unter Kaltstartbedingungen.

Der SFTP US06 (Abbildung 63 - Abbildung 66) stellt eine Ergänzung zum FTP-75 dar. Er repräsentiert das typische Fahrverhalten auf US-amerikanischen Highways. Die Geschwindigkeit beträgt zwischen 0 km/h und 96 km/h. Somit ist der SFTP US06 anders als der deutsche Autobahnzyklus kein reiner Hochgeschwindigkeitszyklus ohne Startphase. Die maximale massenormierte Leistungsanforderung liegt mit $15 \text{ m}^2/\text{s}^3$ deutlich unter der des Autobahn-Zyklusses ($25 \text{ m}^2/\text{s}^3$) und selbst unter dem des FTP-75 ($19 \text{ m}^2/\text{s}^3$). Der Zyklus wird im betriebswarmen Zustand gefahren.

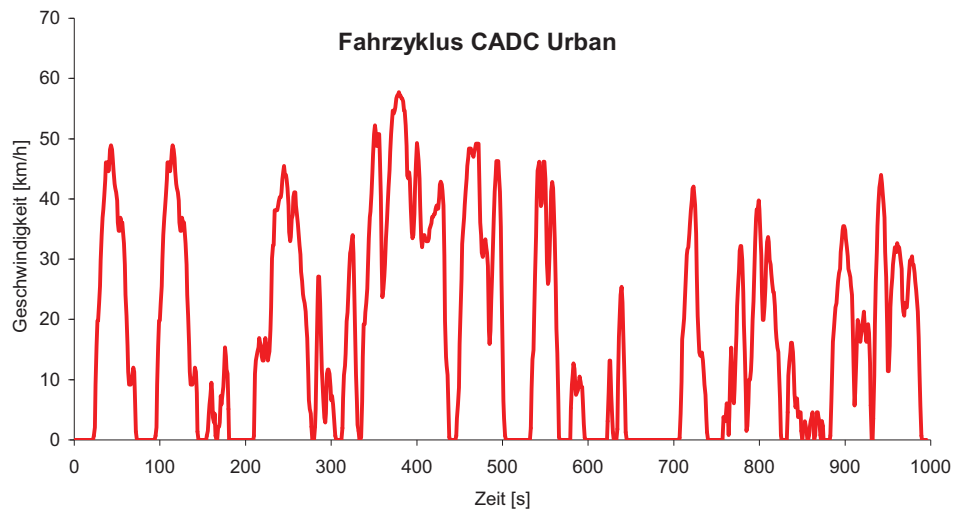


Abbildung 51: Geschwindigkeitsprofil beim Fahrzyklus CADC Urban

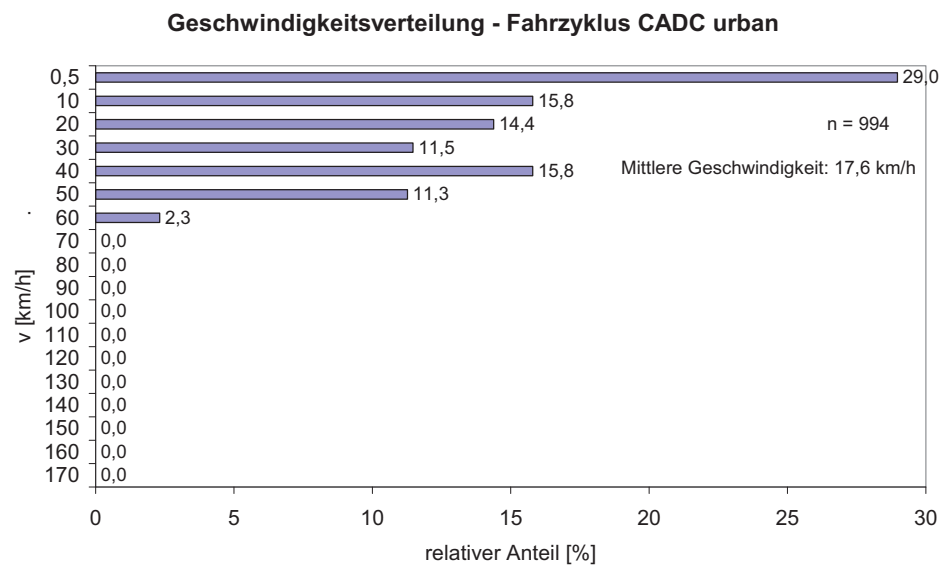


Abbildung 52: Verteilung der Geschwindigkeitswerte (v) beim Fahrzyklus CADC Urban

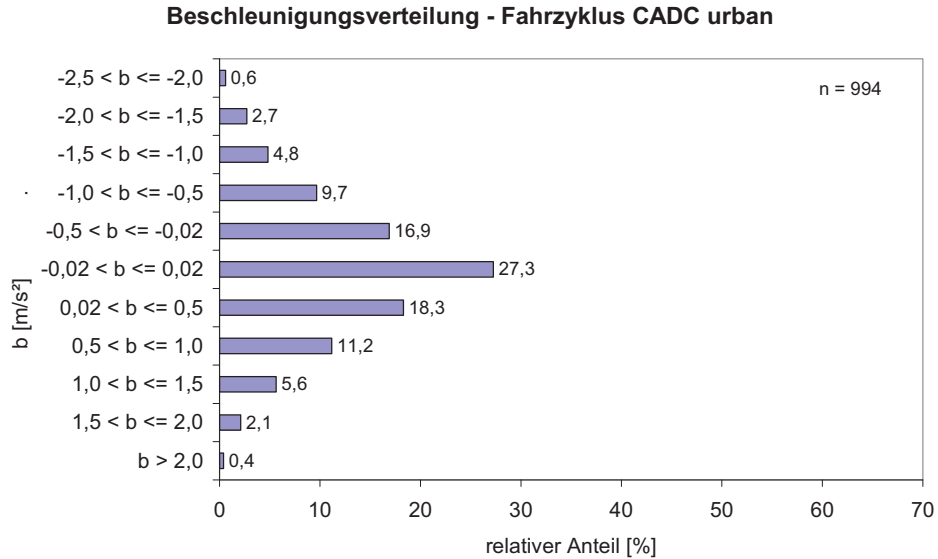


Abbildung 53: Verteilung der Beschleunigungswerte (b) beim Fahrzyklus CADC Urban

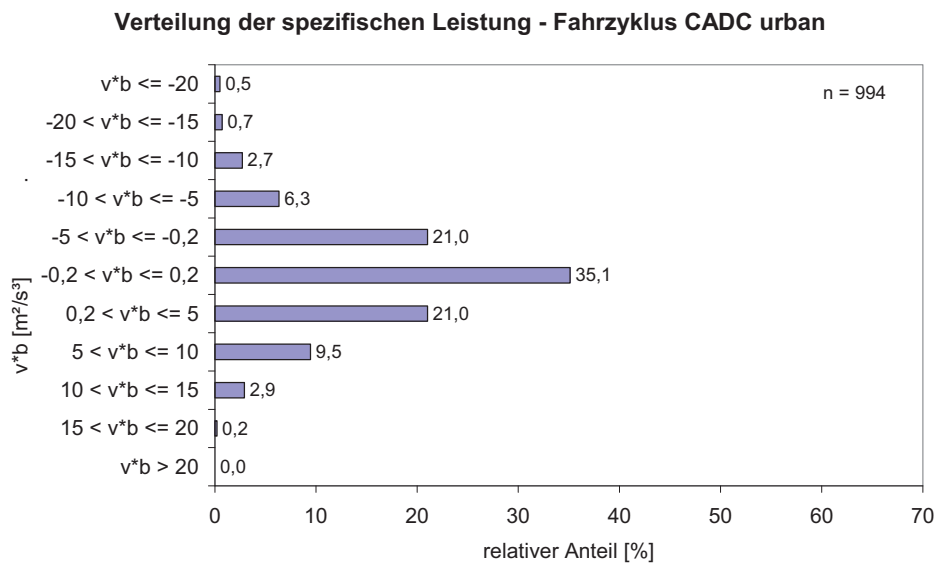


Abbildung 54: Verteilung der Werte der spezifischen Leistung ($v \cdot b$) beim Fahrzyklus CADC Urban

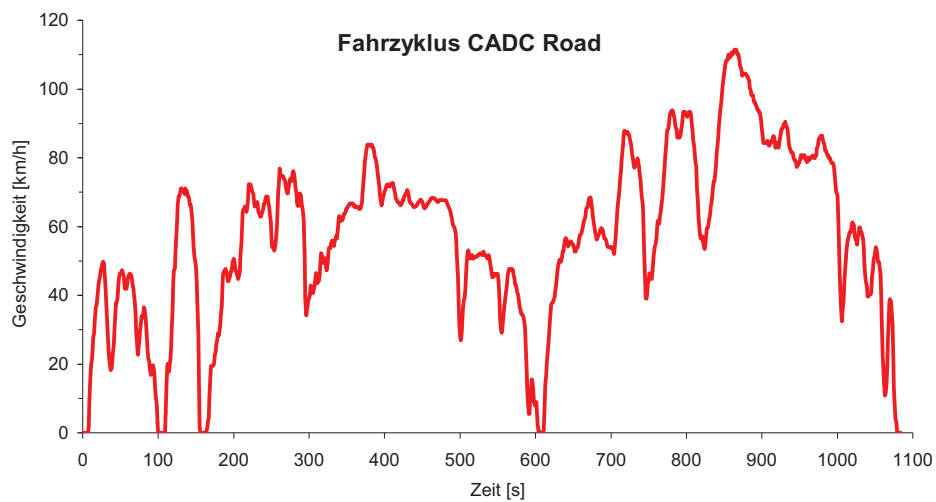


Abbildung 55: Geschwindigkeitsprofil beim Fahrzyklus CADC Road

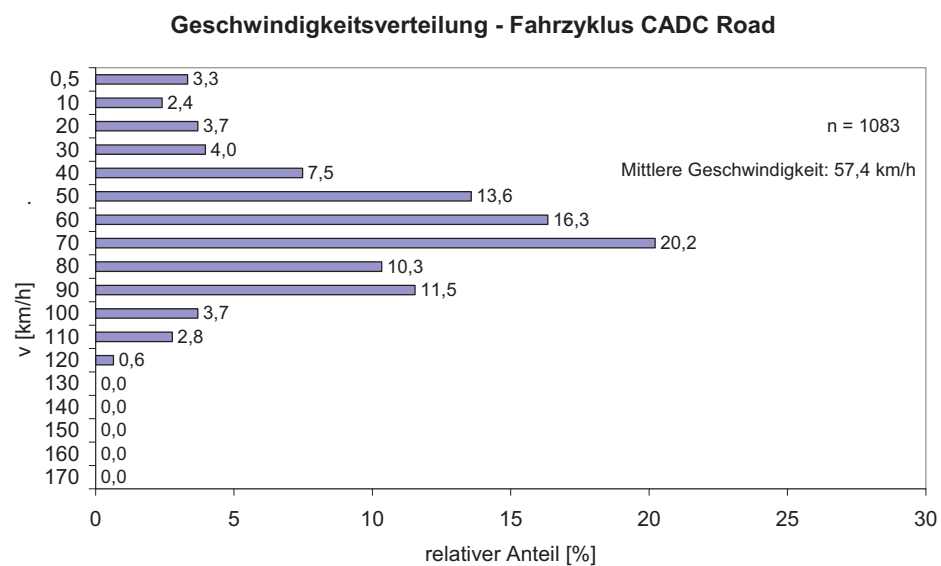


Abbildung 56: Verteilung der Geschwindigkeitswerte (v) beim Fahrzyklus CADC Road

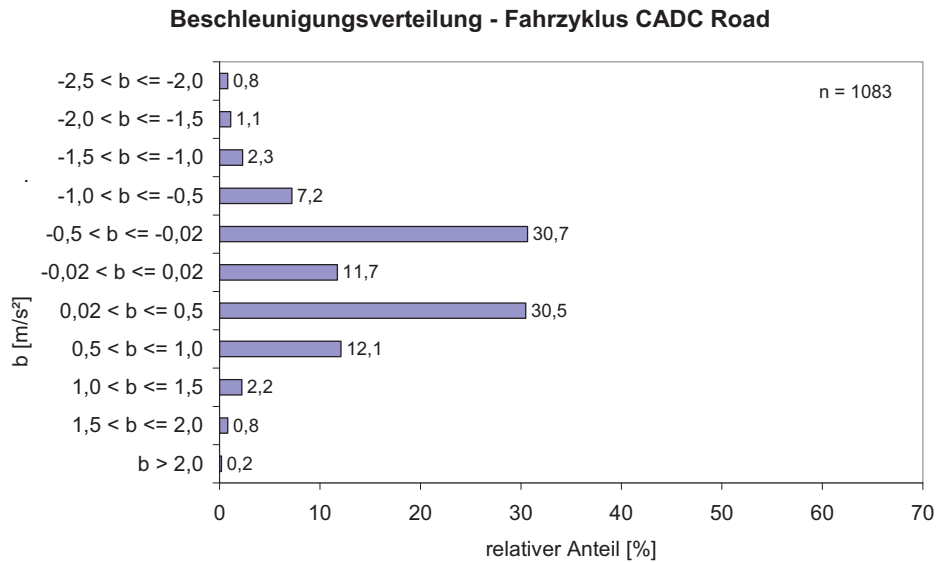


Abbildung 57: Verteilung der Beschleunigungswerte (b) beim Fahrzyklus CADC Road

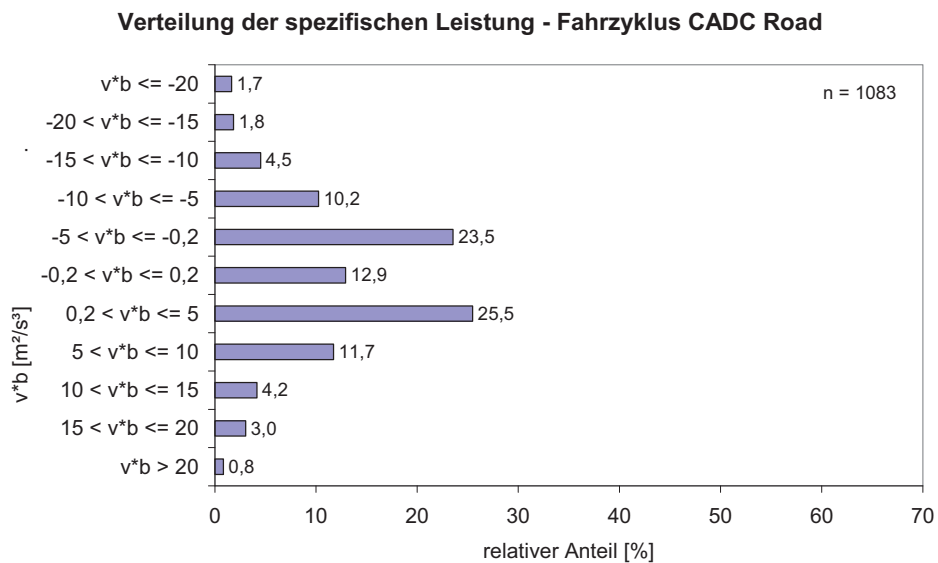


Abbildung 58: Verteilung der Werte der spezifischen Leistung ($v \cdot b$) beim Fahrzyklus CADC Road

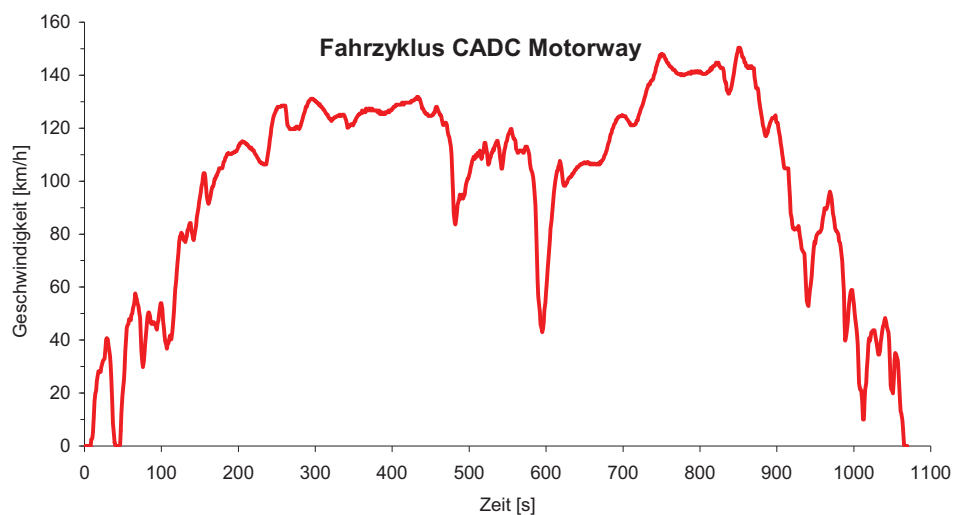


Abbildung 59: Geschwindigkeitsprofil beim Fahrzyklus CADC Motorway

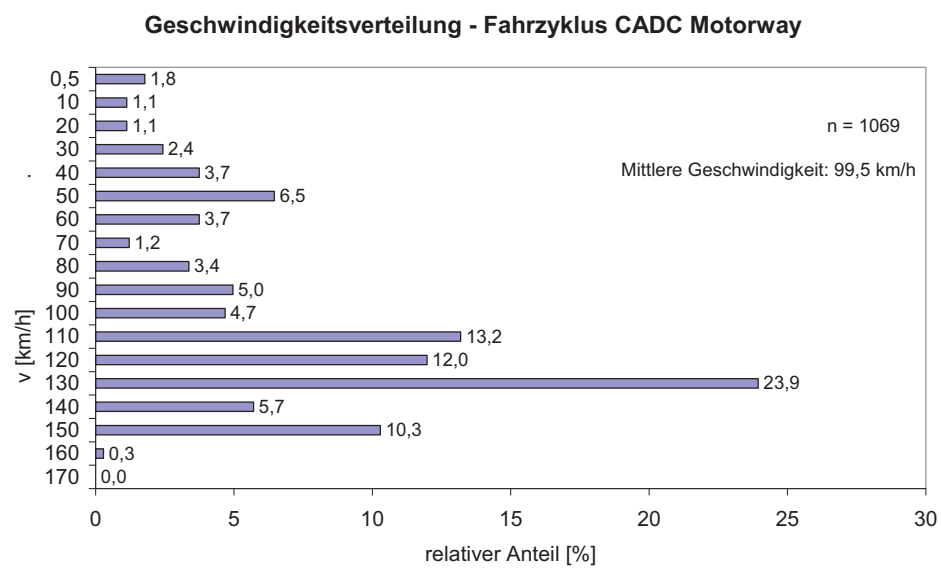


Abbildung 60: Verteilung der Geschwindigkeitswerte (v) beim Fahrzyklus CADC Motorway

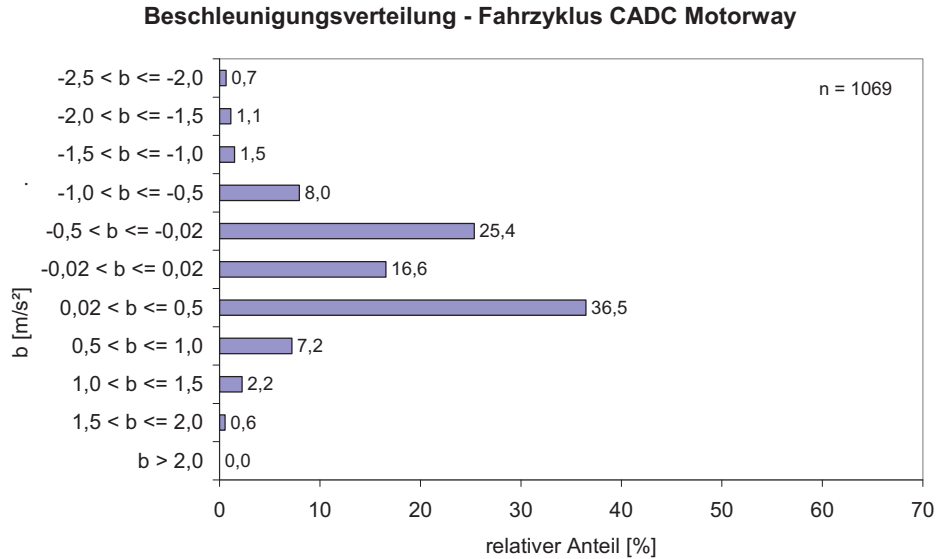


Abbildung 61: Verteilung der Beschleunigungswerte (b) beim Fahrzyklus CADC Motorway

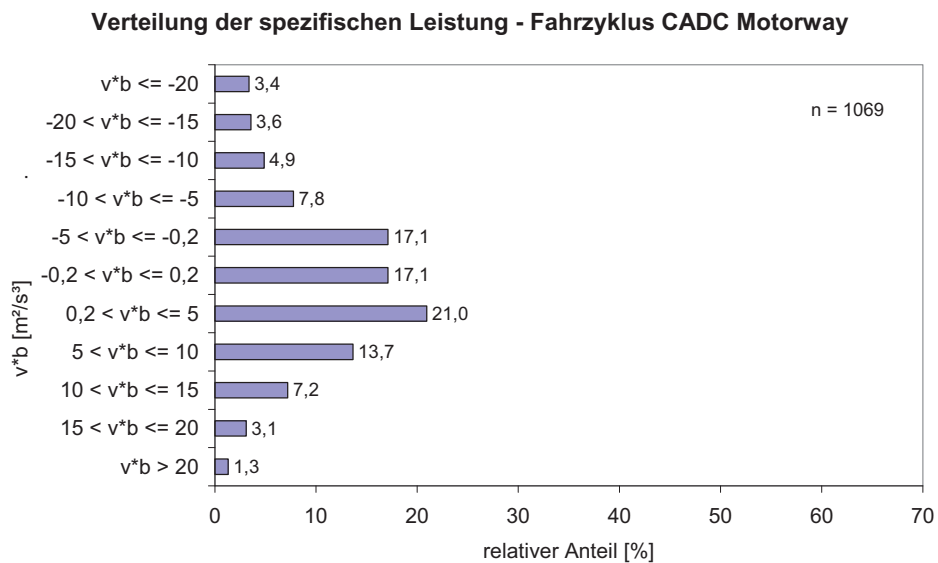


Abbildung 62 Verteilung der Werte der spezifischen Leistung ($v \cdot b$) beim Fahrzyklus CADC Motorway

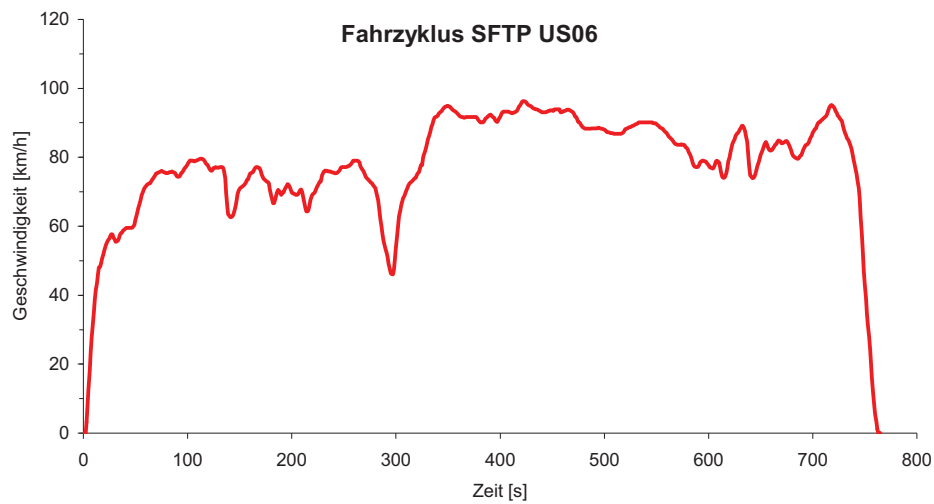


Abbildung 63: Geschwindigkeitsprofil beim Fahrzyklus SFTP US06

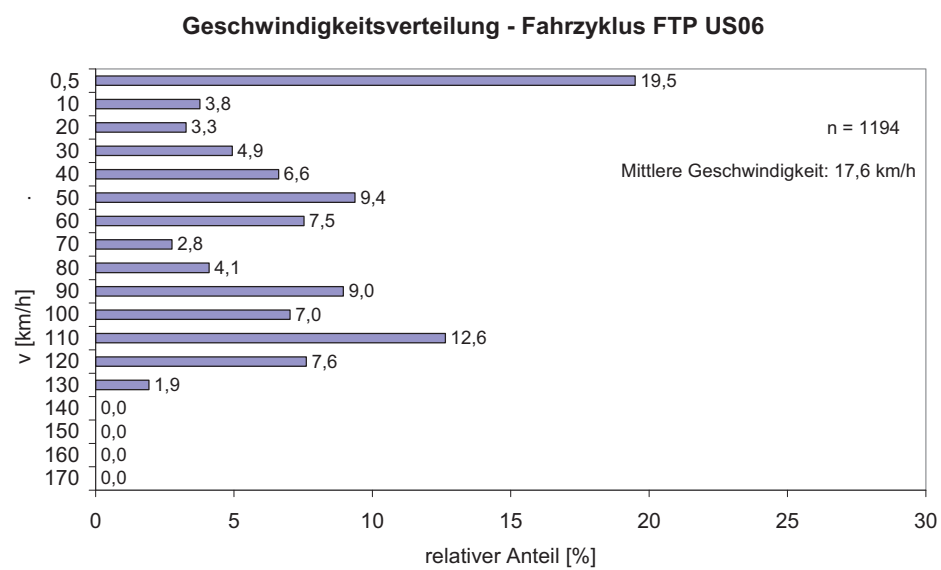


Abbildung 64: Verteilung der Geschwindigkeitswerte (v) beim Fahrzyklus SFTP US06

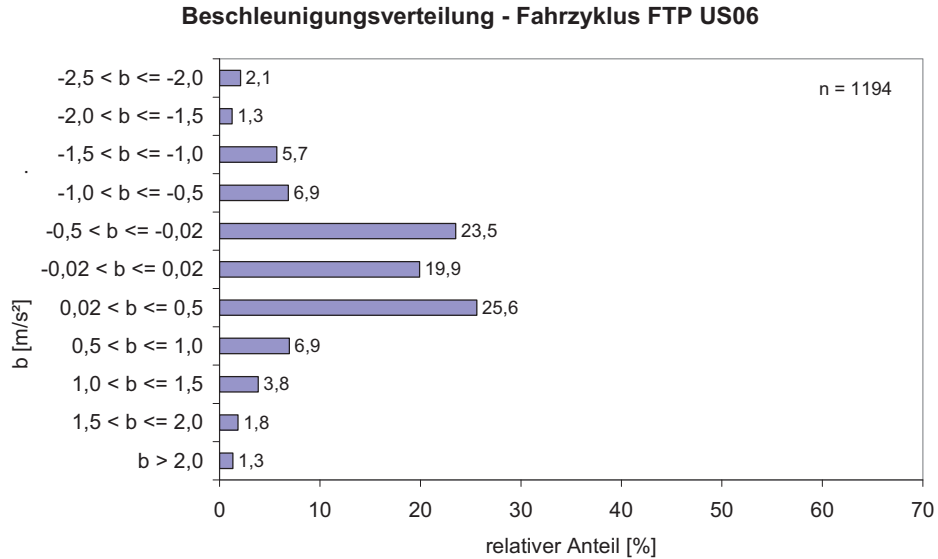


Abbildung 65: Verteilung der Beschleunigungswerte (b) beim Fahrzyklus SFTP US06

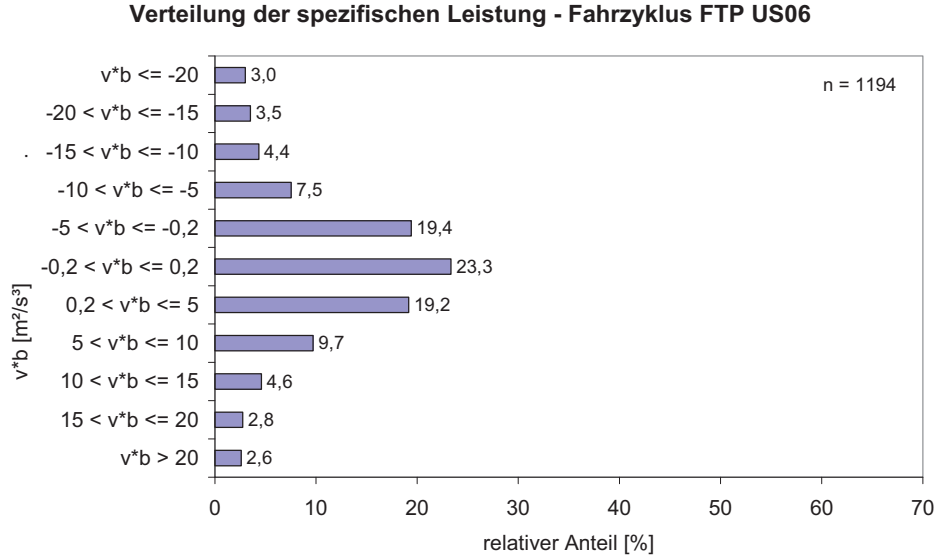


Abbildung 66: Verteilung der Werte der spezifischen Leistung ($v \cdot b$) beim Fahrzyklus SFTP US06

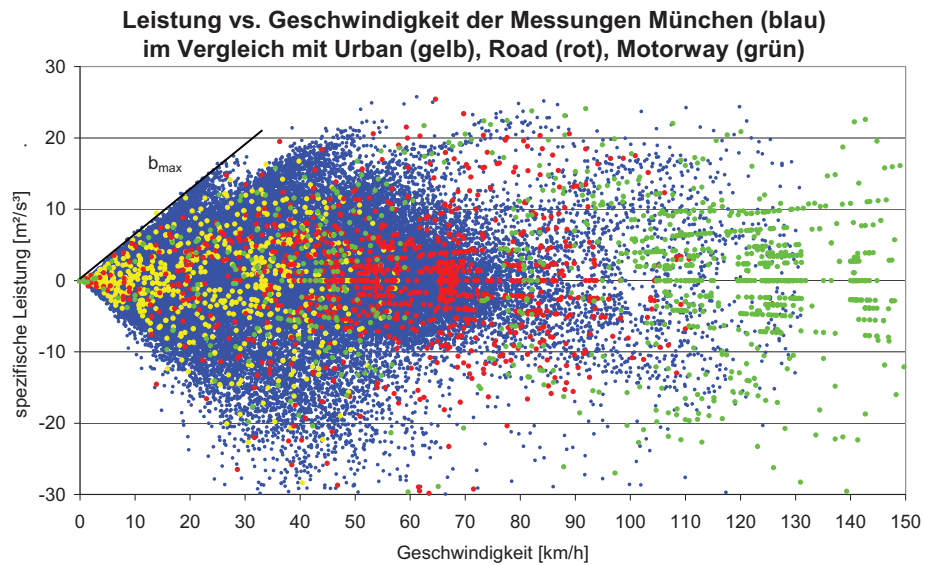


Abbildung 67: Erfassung der realen Fahrsituationen im Münchener Straßenverkehr durch den CADC mit den Einzelteilen Urban, Road und Motorway.

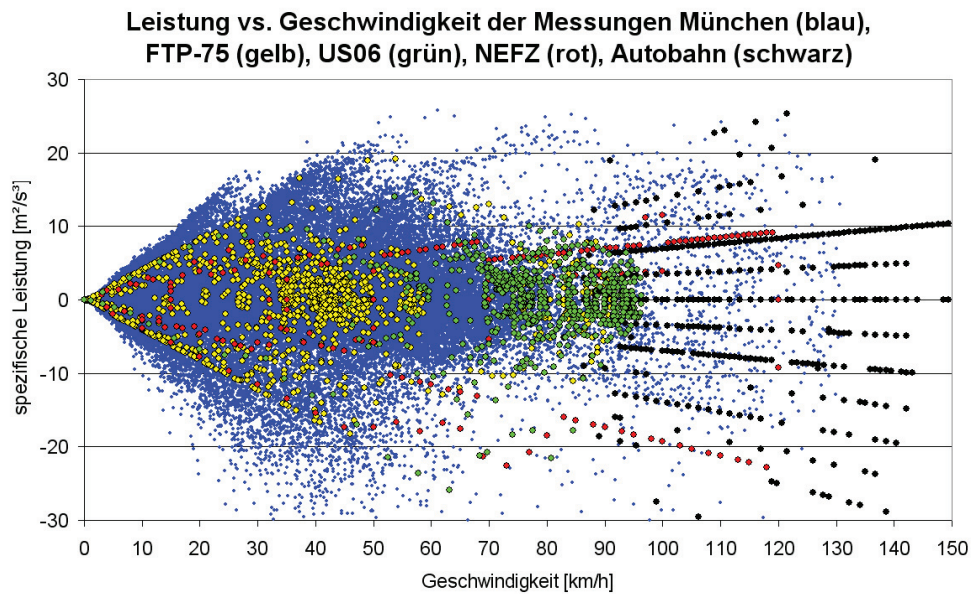


Abbildung 68: Erfassung der realen Fahrsituationen im Münchener Straßenverkehr durch FTP-75, SFTP-US06, NEFZ und Autobahn.

Vorstehend ist die Abdeckung der Sekundendaten für Geschwindigkeit (v) und massenormierter Leistung ($v \cdot b$) durch die CADC-Zyklen (Abbildung 67) und die anderen verwendeten Testzyklen (Abbildung 68) dargestellt. Aus dem Vergleich von Abbildung 50 und Abbildung 51 erkennt man, dass der CADC insgesamt die realen v - und ($v \cdot b$)-Fahrpunkte ähnlich umfassend abdeckt wie der MOBINET-Zyklus, allerdings bei insgesamt längerer Versuchsdauer. Dies gilt jedoch nur in eingeschränktem Ausmaß für die Wiedergabe der auftretenden realen Maximalbeschleunigung der Münchener Messungen, welche auch im CADC eher unzureichend dargestellt wird (vgl. Häufigkeitsverteilungen von v , b und ($v \cdot b$) in den verschiedenen Teilen des CADC-Zyklus, Abbildung 52 – Abbildung 53). Im Bereich höherer Geschwindigkeiten bis zu etwa 150 km/h reicht der Messbereich des CADC wegen der unterschiedlichen Aufgabenstellungen hingegen über den des MOBINET-Zyklus hinaus (Hochgeschwindigkeitsfahrten auf der Autobahn waren explizit nicht Gegenstand der Untersuchungen im MOBINET-Projekt).

Die anderen Fahrzyklen (Abbildung 68) decken dagegen reales Fahren auch in der Kombination deutlich unzureichender ab. Es bleibt festzuhalten, dass von allen hier dargestellten Fahrzyklen der NEFZ die stärksten Abweichungen hinsichtlich Maximalbeschleunigung und Abdeckungsgrad der realen v - und ($v \cdot b$)-Sekundendaten (als Maßstab für reale Fahrbedingungen) aufweist. Dies ist umso bemerkenswerter, da allein die Emissionswerte im NEFZ für die Zertifizierung eines Fahrzeugtyps in der EU maßgeblich sind. Somit kann eine Dynamometeruntersuchung des Emissionsverhaltens eines Fahrzeuges im NEFZ-Zyklus keineswegs das Emissionsverhalten dieses Fahrzeugs im realen Straßenverkehr wiedergeben, sondern allenfalls eingeschränkt als Maßstab zum Vergleich des Emissionsverhaltens verschiedener Fahrzeuge untereinander herangezogen werden. Der letzte Punkt spricht den Umstand an, dass verschiedene Fahrzeugtypen und Antriebssysteme mit deutlich unterschiedlicher Effizienz hinsichtlich Verbrauch und Emission auf den NEFZ-Zyklus optimierbar sind. Somit sind die Resultate im NEFZ in der Regel nicht auf die Bedingungen im realen Straßenverkehr übertragbar.

4.5 Streckenemissionen verschiedener Prüfstandszyklen

Die streckenbezogenen Emissionen des Ford Mondeo in München sowie die Resultate der Prüfstandsuntersuchungen sind in den nachfolgenden Abbildungen dargestellt. Wie man sieht, unterscheiden sich die Emissionen der limitierten Abgaskomponenten CO , NO_x und HC – Gesamt zwischen den einzelnen Fahrzyklen zum Teil beträchtlich. Wesentlich homogener ist die Emission von CO_2 mit Ausnahme des CADC Urban, der durch häufige Standphasen auch im Bereich der Kaltstartphase charakterisiert ist, wodurch der streckenbezogene

Benzinverbrauch beziehungsweise die CO_2 -Emission naturgemäß sehr hoch werden.

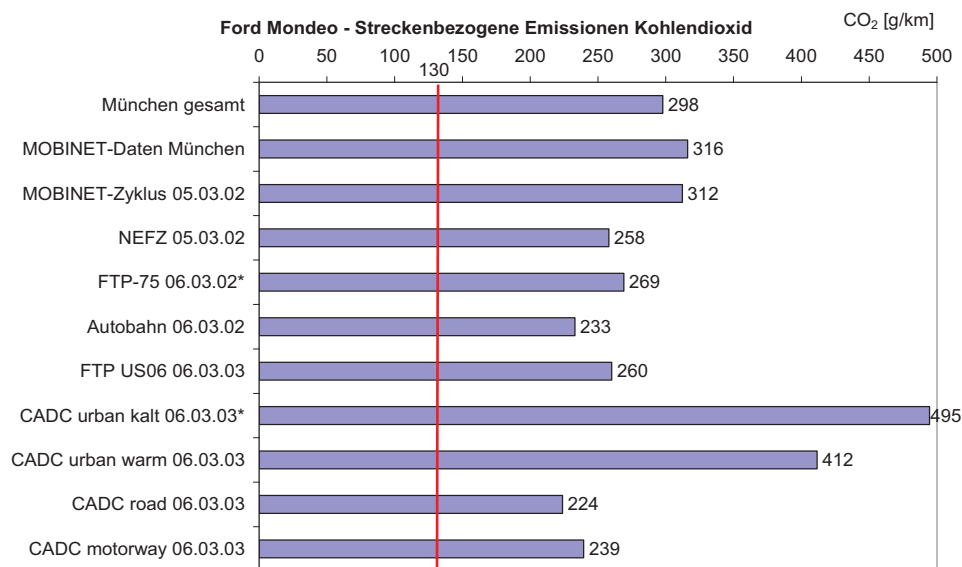


Abbildung 69: Streckenbezogene CO_2 – Emission des Ford Mondeo in München und in verschiedenen Testzyklen. Kaltstartzyklen sind mit Asterikus* gekennzeichnet. Die rote Linie kennzeichnet die EU-Empfehlung von 130 g/km ab 2013.

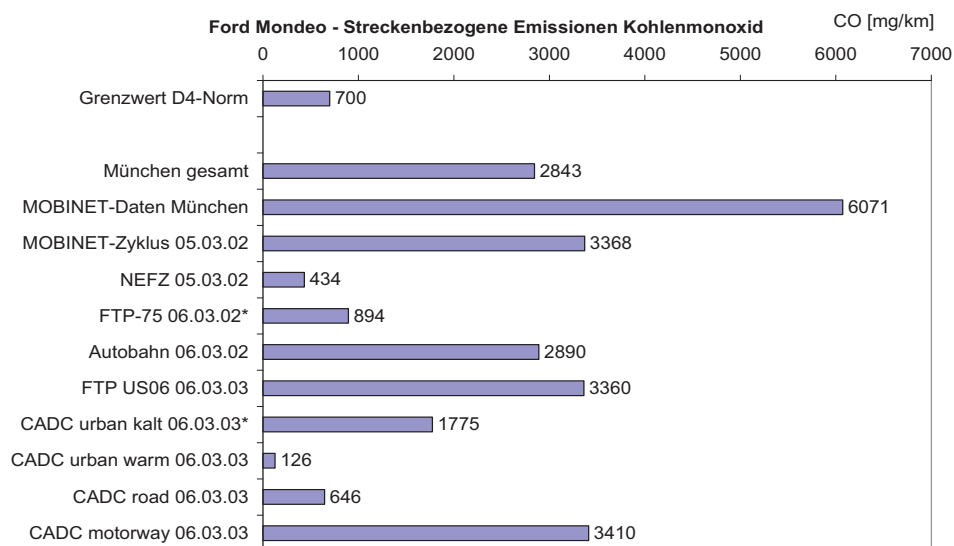


Abbildung 70: Streckenbezogene CO – Emission des Ford Mondeo in München und in verschiedenen Testzyklen. Kaltstartzyklen sind mit Asterikus* gekennzeichnet.

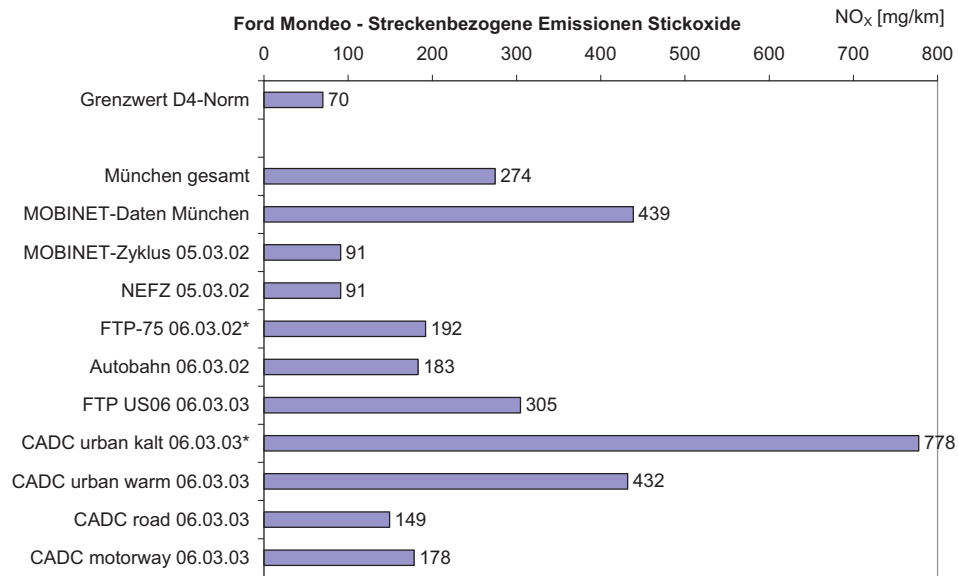


Abbildung 71: Streckenbezogene NO_x – Emission des Ford Mondeo in München und in verschiedenen Testzyklen. Kaltstartzyklen sind mit Asterikus* gekennzeichnet.

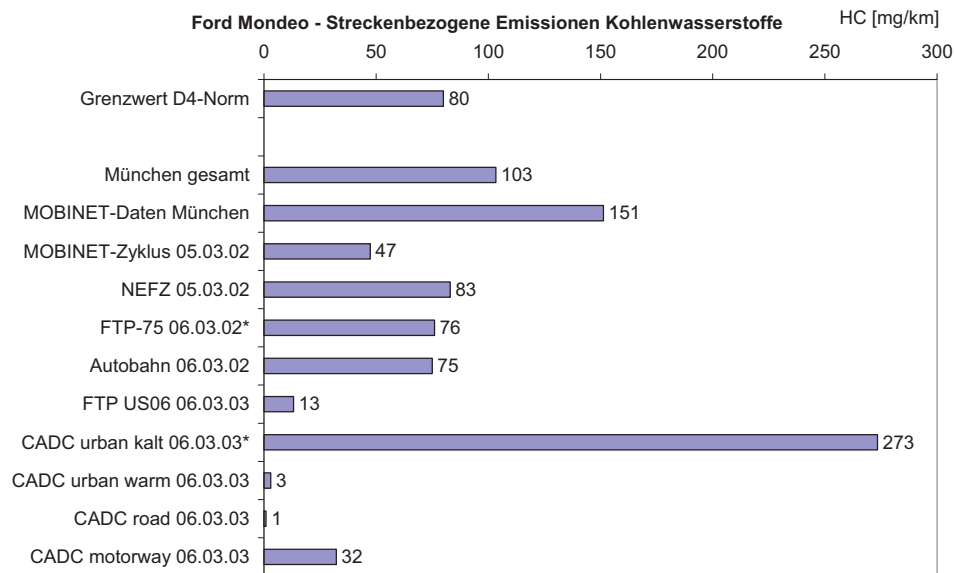


Abbildung 72: Streckenbezogene HC – Gesamt-Emission des Ford Mondeo in München und in verschiedenen Testzyklen. Kaltstartzyklen sind mit Asterikus* gekennzeichnet.

4.6 Vergleich zwischen „real-world“-Emissionsverhalten und Prüfstandsemission im MOBINET-Zyklus

Ein weiterer wichtiger Gegenstand der Untersuchungen war die Klärung der Frage, mit welcher Güte die Emissionen des Testfahrzeuges im Straßenverkehr durch einen geeigneten Prüfstandszyklus (MOBINET-Zyklus) beschrieben werden können.

Zu diesem Zweck wurde das Emissionsverhalten des Testfahrzeuges in München während derjenigen „real-world“-Fahrabschnitte, aus denen der MOBINET-Zyklus zusammengesetzt ist, mit dem Ergebnis der Emissionsberechnungen und der Messung im MOBINET-Zyklus am Prüfstand des RWTÜV in Essen verglichen¹⁵.

Abbildung 73 bis Abbildung 76 zeigen die Emissionen von CO_2 , CO , NO_x und HC – Gesamt am Prüfstand (MOBINET-Zyklus) und in München während der „real-world“-Fahrabschnitte, die den MOBINET-Zyklus bilden. Sowohl die momentanen Emissionen als auch die kumulierten streckenbezogenen Emissionen von CO_2 stehen in sehr guter Übereinstimmung¹⁶.

Im Gegensatz dazu differieren die Emissionen von CO , NO_x und HC – Gesamt deutlich: Während die CO – Emission und HC – Gesamt-Emissionen am Prüfstand das Fünffache bzw. das Dreifache der Emission im Straßenverkehr betragen, wird umgekehrt auf der Straße fast die fünffache Menge NO_x emittiert.

Bei einer detaillierten Betrachtung fällt auf, dass der erhöhte CO – Ausstoß am Prüfstand im Wesentlichen auf zwei einzelne CO – Peaks (bei 760 s und bei 1470 s) von wenigen Sekunden Dauer zurückzuführen ist, die durchgängig im Verlauf von Beschleunigungsphasen auftreten. Es ist darauf hinzuweisen, dass in beiden Fällen das Auftreten der CO – Peaks gekoppelt ist mit dem Auftreten von Ansatzstellen verschiedener „real-world“-Fahrabschnitte. Tatsächlich ging den CO – Durchbrüchen am Prüfstand im „real-world“-Fahrtverlauf ein anderer Fahrtverlauf voraus. Die unterschiedlichen Verhaltensweisen des Abgasreinigungssystems zwischen „real-

¹⁵ Zu Beginn dieser Untersuchungen beim RWTÜV in Essen wurde geprüft, ob das Messfahrzeug die Anforderungen im Zertifikationszyklus (NEFZ) für Fahrzeuge der Abgasnorm D4 erfüllt. Im NEFZ-Zyklus hat das Fahrzeug bei adäquater Berücksichtigung des Gesamtgewichts von 1700 kg folgende Emissionen: CO : 335 mg/km [700 mg/km]; NO_x : 61 mg/km [70 mg/km]; HC – Gesamt: 83 mg/km [80 mg/km] (Angabe der Grenzwerte in [Klammern]).

¹⁶ Eine derartig gute Übereinstimmung zwischen den Sekundendaten des CO_2 – Ausstosses im realen Verkehr und am Prüfstand ist nur dann zu erzielen, wenn die Fahrkurve der Onboard-Messungen am Prüfstand hinreichend genau nachgefahren wird und zudem die physikalischen Rahmenbedingungen (Rollwiderstand, Fahrzeugmasse) am Prüfstand exakt nachgestellt wurden.

world“-Betrieb und Prüfstand sind daher als Hinweis darauf zu werten, dass der Abgasausstoß moderner Katalysatorfahrzeuge nicht nur durch die Fahrparameter Geschwindigkeit und Beschleunigung, sondern auch durch die Abfolge einzelner Fahrsituationen (z. B. Abstand von Schubphasen und nachfolgender Beschleunigungsphasen) beeinflusst wird (vgl. dazu auch Kapitel 5.2). Die Abweichung der HC – Gesamt-Emissionen voneinander wird von einem einzelnen Ereignis bestimmt, der Beschleunigung bei 1470 s. Hierzu gilt das soeben ausgeführte; an gleicher Stelle war am Prüfstand auch eine deutlich erhöhte CO – Emission zu beobachten. Ein zweiter systematischer Zusammenhang wird anhand der Stickoxid-Emissionscharakteristik deutlich. Für den zeitlichen Verlauf der NO_x – Emissionen beobachtet man ausgeprägtere „Peaks“ bei den „real-world“-Fahrten im Vergleich zur MOBINET-Dynamometermessung. Insbesondere ist der Fahrabschnitt zwischen 250 s und 850 s (Stadtverkehr geregelt durch Ampelphasen mit Beschleunigung und Verzögerung) gekennzeichnet durch zahlreiche NO_x – Emissionsspitzen, die sich bei der Dynamometermessung nicht wiederfinden. Die detaillierte Analyse der zeitlichen Abfolge des Kraftstoff-Luft-Verhältnisses (λ -Wert) für Prüfstand und „real-world“ macht deutlich (vgl. Abbildung 77), dass im Münchener Straßenverkehr mehr Schubbetrieb (λ -Wert > 1) auftrat als am Prüfstand.

Als naheliegende Erklärung für den erhöhten Schubbetriebsanteil im „real-world“-Betrieb kommt der Einfluss einer „vorausschauenden Fahrweise“ in Betracht. Der vorausschauende Fahrer passt sich den Ampelphasen an und „schwimmt“ im Verkehrsverlauf mit, indem er frühzeitig vom Gas geht und das Fahrzeug möglichst ohne zusätzlichen Einsatz der Bremse, allein durch die verzögernde Wirkung des im Schubbetrieb arbeitenden Motors, bis vor die nächste Ampel ausrollen lässt.

Bei der Prüfstandsfahrt wird der Fahrer¹⁷ hingegen sein besonderes Augenmerk darauf richten, den Toleranzbereich der vorgegebenen MOBINET-Fahrkurve einzuhalten. Dies führt naturgemäß dazu, dass der Fahrer am Prüfstand ständig bestrebt ist, selbst leichten Abweichungen von der Fahrkurve durch ständige Korrekturen mittels Brems- und Gaspedaleinsatz zu begegnen. Anschauliche Beispiele für diesen Sachverhalt finden sich auch im Ablauf der Beschleunigungsphasen bei 760 s und bei 1430 s: Während es im „real-world“-Betrieb lediglich zu einer kurzen und leichten Vollastanreicherung durch moderaten Gaspedaleinsatz kommt, erzeugt das Bestreben des Prüfstandsfahrers auf Einhaltung der vorgegebenen Fahrkurve eine sehr viel ausgeprägtere Vollastanreicherungphase mit $\lambda < 1$ (vgl. Abbildung 77).

¹⁷ Es ist darauf hinzuweisen, dass der Fahrer des MOBINET-Zyklus beim RWTÜV über große Erfahrung beim „Durchfahren“ verschiedenster Prüfstandszyklen verfügt. Der überwiegende Teil der Prüfstandsfahrten für die Feldüberwachungstudien im Auftrag des Umweltbundesamtes wurden vom gleichen Fahrer durchgeführt.

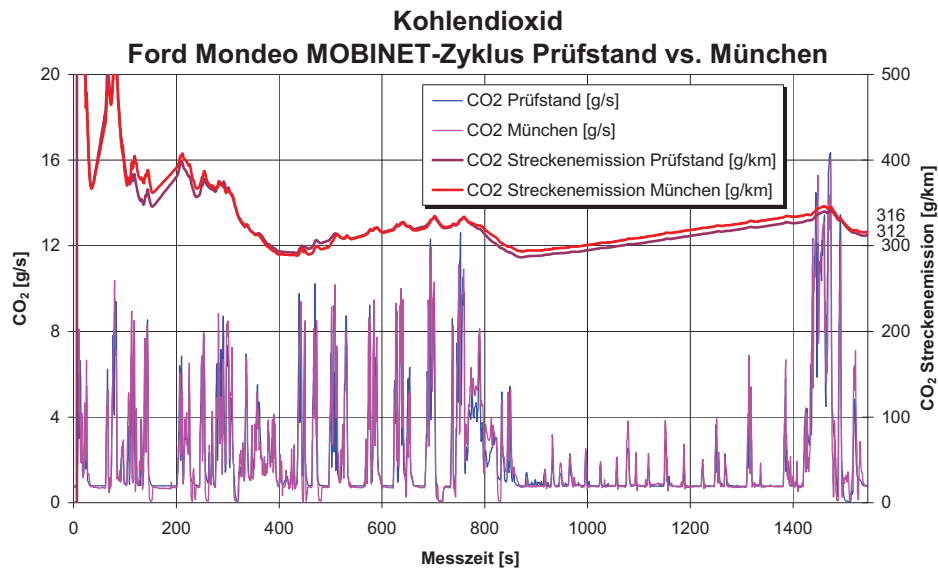


Abbildung 73: Emissionen von CO_2 am Prüfstand (MOBINET-Zyklus) im Vergleich zu den entsprechenden Emissionen in München während derjenigen „real-world“-Fahrabschnitte, die den MOBINET-Zyklus bilden.

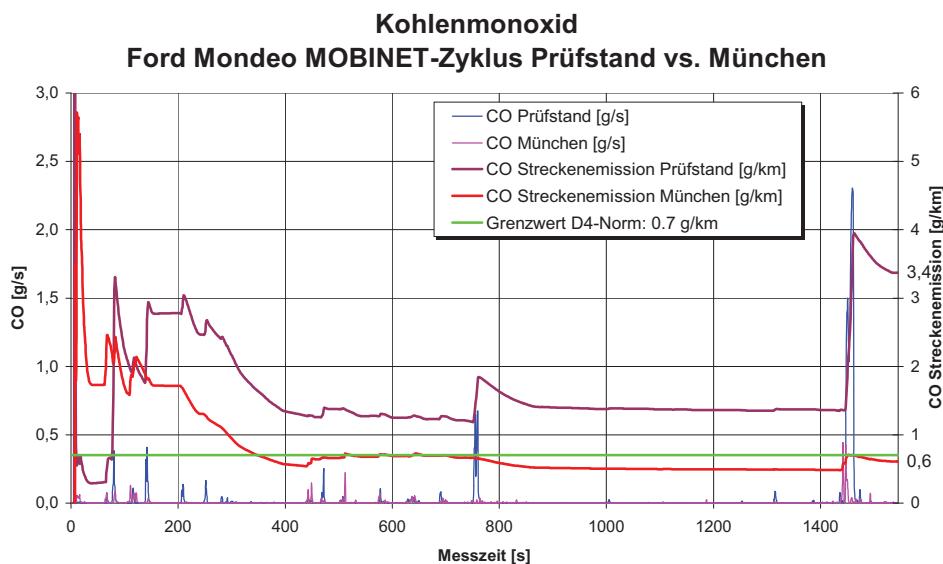


Abbildung 74: Emissionen von CO am Prüfstand (MOBINET-Zyklus) im Vergleich zu den entsprechenden Emissionen in München während derjenigen „real-world“-Fahrabschnitte, die den MOBINET-Zyklus bilden.

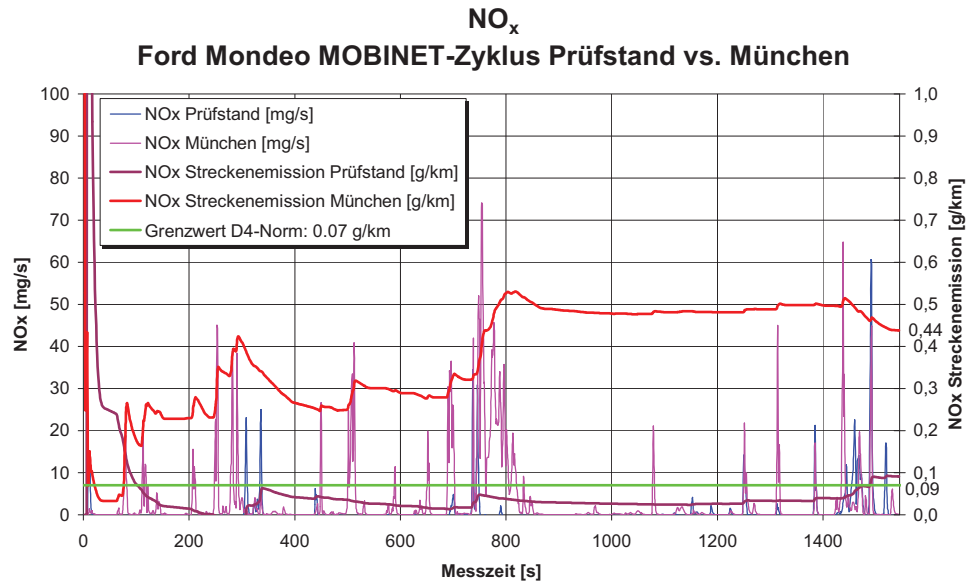


Abbildung 75: Emissionen von NO_x am Prüfstand (MOBINET-Zyklus) im Vergleich zu den entsprechenden Emissionen in München während derjenigen „real-world“-Fahrabschnitte, die den MOBINET-Zyklus bilden.

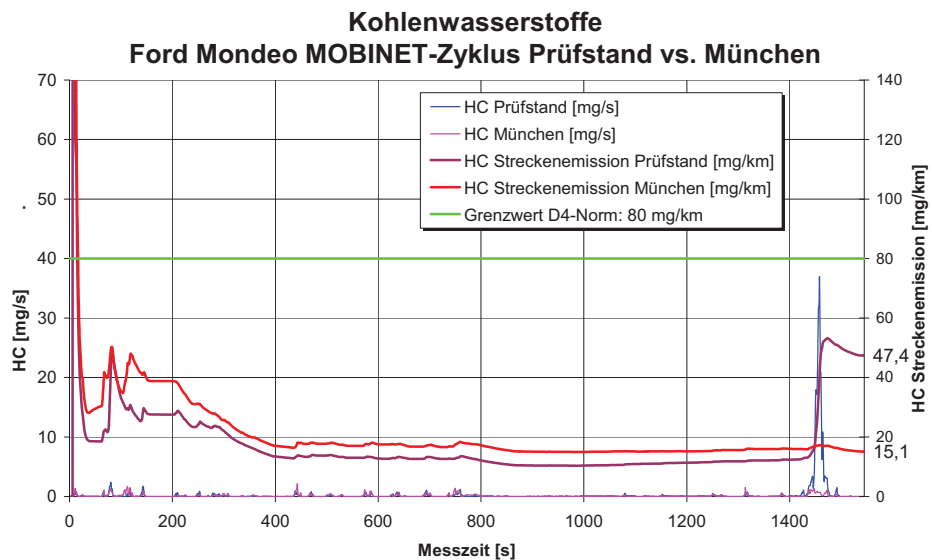


Abbildung 76: Emissionen von HC – Gesamt am Prüfstand (MOBINET-Zyklus) im Vergleich zu den entsprechenden Emissionen in München während derjenigen „real-world“-Fahrabschnitte, die den MOBINET-Zyklus bilden.

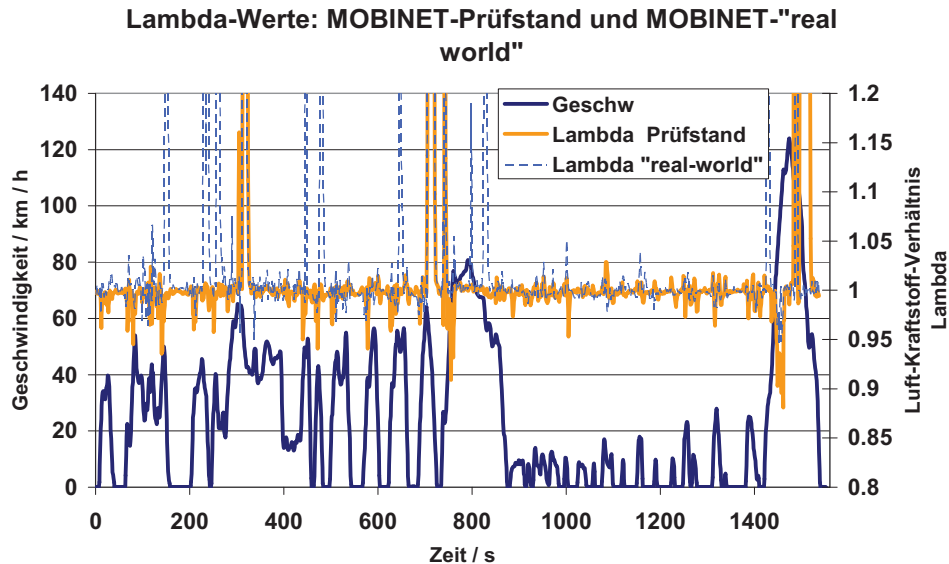


Abbildung 77: λ -Werte als Funktion des MOBINET-Fahrtverlaufes für Prüfstand und „real-world“-Fahrtverlauf für jene Fahrabschnitte, die den MOBINET-Zyklus bilden. λ -Wert: Verhältnis des aktuellen Luft-Kraftstoff-Verhältnisses zum stöchiometrischen Luft-Kraftstoff-Verhältnis.

Die Konsequenzen aus den beschriebenen Unterschieden zwischen „real-world“- und Prüfstands-Fahrtverlauf spiegeln sich in den Resultaten des Vergleichs wider. Zwar lässt sich nicht das Ausmaß der Abweichungen, aber zumindest deren Trend anhand der bekannten Funktionsprinzipien eines Abgaskatalysators erklären:

- Die relativ erhöhten Stickoxidemissionen im „real-world“-Betrieb werden durch einen höheren Schubbetriebsanteil mit $\lambda > 1$ begünstigt, da 3-Wege-Katalysatoren unter mageren Betriebsbedingungen die Stickoxide im Abgas im Gegensatz zu Kohlenwasserstoffen und CO praktisch nicht konvertieren.
- Relativ erhöhte CO - und Kohlenwasserstoffemissionen werden am Prüfstand unter fetten Betriebsbedingungen mit $\lambda < 1$ begünstigt, so dass das verstärkte Auftreten von starken Beschleunigungsphasen in diesen Zeiträumen zu erheblich schlechteren Konvertierungsgraden des Katalysators für CO und Kohlenwasserstoffe führt.

In Abbildung 78 sind der Kraftstoffverbrauch sowie die Emissionen von CO_2 , CO , NO_x und HC – Gesamt im Straßenverkehr mit den am Prüfstand gemessenen Emissionen verglichen worden (jeweils MOBINET-Fahrt). Kraftstoffverbrauch und CO_2 -Emission stimmen stets gut überein [Klemp und Mittermaier 2002]. Die Emissionen von CO , NO_x und HC – Gesamt am Prüfstand differieren deutlich von denen in München. Die Abweichungen betragen +455 %, -79 % bzw. +213 %.

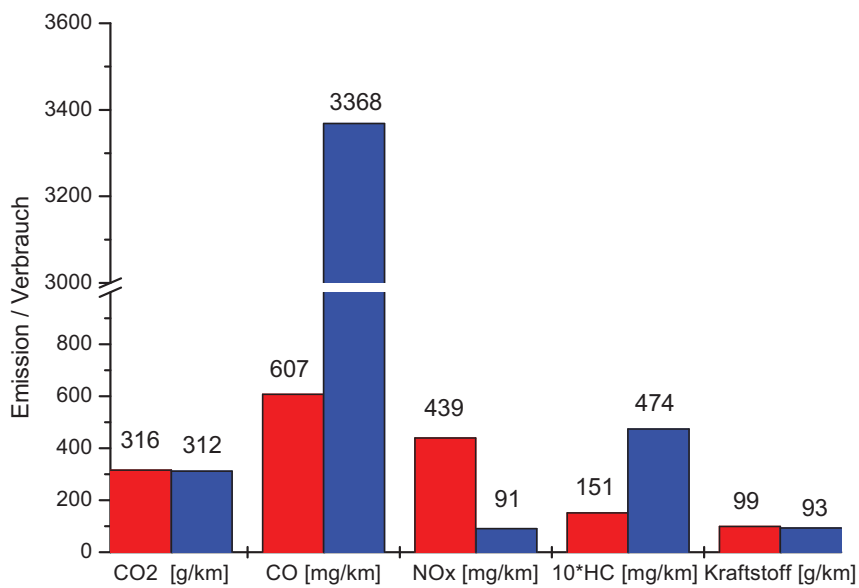


Abbildung 78: Kraftstoffverbrauch sowie Emissionen von CO_2 , CO , NO_x und HC – Gesamt (HC) im Straßenverkehr (rot) und am Prüfstand (blau), (jeweils MOBINET-Fahrt).

4.7 Zusammenfassung

Anhand der Münchener Onboard-Daten wurde ein Prüfstandszyklus (MOBINET-Prüfstandsszyklus) entwickelt, dessen Häufigkeitsverteilungen von Geschwindigkeit, Beschleunigung und Geschwindigkeit * Beschleunigung in guter Näherung denen des um die Kaltstartphasen bereinigten Münchener Datensatzes entsprechen.

- Der Vergleich der Kenndaten anderer etablierter Prüfstandszyklen (NEFZ, FTP-75, Autobahn-Zyklus, CADC-Zyklen Urban, Road und Motorway) mit den Sekundendaten des $(v \cdot b)$ -, (v) -Diagramms der Onboard-Messungen beschreibt Eigenschaften dieser Zyklen sowie ihre Unterschiede zum realen Münchener Fahrverlauf.
- Der gesetzliche Zertifikationszyklus NEFZ besitzt von allen Fahrzyklen die geringsten Leistungsanforderungen und deckt das für die Münchener Onboard-Messungen gefundene Leistungsspektrum am schlechtesten ab.
- Sowohl NEFZ als auch FTP-75 besitzen eine ungenügende Abdeckung des Geschwindigkeitsbereiches zwischen 60 km/h und 75 km/h.
- Die in den letzten Jahren entwickelten CADC-Zyklen decken das reale Fahrverhalten der Münchener Onboard-Fahrten weitaus besser ab als älteren Prüfstandszyklen (NEFZ, FTP-75).
- Für hohe Geschwindigkeiten gehen sowohl CADC als auch der Autobahnzyklus über den in München abgeprüften Geschwindigkeitsbereich hinaus.

Alle genannten Prüfstandszyklen wurden mit dem MOBINET-Fahrzeug am Prüfstand des RWTÜV in Essen gefahren und der jeweilige Abgasausstoß vermessen.

- Vergleicht man lediglich Prüfstandszyklen ohne Kaltstartanteil, so bewegt sich der MOBINET-Zyklus im oberen Leistungsanforderungsbereich aller Zyklen. Allerdings liegt der zugehörige CO_2 –Ausstoß deutlich unter dem des CADC urban.
- Für CO und NO_x werden für den MOBINET-Zyklus und die jeweiligen Teilzyklen des CADC nahezu gleiche Emissionen gemessen. Dies kann als zusätzlicher Hinweis dafür gewertet werden, dass beide Prüfzyklen vergleichbare Leistungsanforderungen abprüfen.

Beim Vergleich zwischen „real-world“-Emissionsverhalten und Emissionsverhalten am Prüfstand (MOBINET-Zyklus) wurde klar, dass für moderne Katalysatorfahrzeuge keine eindeutige Beziehung zwischen Fahrparametern und Emissionsverhalten besteht:

- Obwohl das CO_2 –Emissionsverhalten für diejenigen „real-world“-Fahrabschnitte, aus denen der MOBINET-Zyklus zusammengesetzt ist, mit dem CO_2 –Emissionsverhalten während der MOBINET-Prüfstandsfahrt nahezu völlig übereinstimmt, differieren die zugehörigen kumulierten Emissionen von CO , NO_x und HC – Gesamt um einen Faktor 3 bis 5.
- Anders als beim Nicht-Katalysatorfahrzeug ist der momentane Abgasausstoß eines modernen Katalysatorfahrzeugs nicht mehr eindeutig durch die Fahrparameter v und $v \cdot b$ zu beschreiben. Die Effizienz der Abgasnachbehandlung wird vielmehr durch weitere Faktoren nachhaltig beeinflusst, u. a. Einschwingverhalten der Lambda-Regelung, vorherige Beladung des Katalysators mit Sauerstoff bei Schubphasen, Dauer der Beschleunigungsphasen.
- Moderne Katalysatorsysteme verlangen eine besonders genaue Einhaltung der stöchiometrischen Verhältnisse von Kraftstoff und Luft. Selbst vereinzelte zusätzliche Abweichungen vom Kraftstoff-Luft-Verhältnis $\lambda = 1$ (etwa infolge einer Erhöhung des Schubbetriebsanteils) verändern nachhaltig das Emissionsverhalten moderner Katalysatorfahrzeuge. Es ist daher zu erwarten, dass sich bei Fahrzeugen mit modernen Abgasreinigungssystemen fahrerspezifische Einflussfaktoren besonders deutlich auf die Streubreite der auf niedrigem Niveau angesiedelten Emissionen auswirken.
- Die hier vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass für ein modernes Fahrzeug (D-4-Norm) reale Fahrzeugemissionen durch Prüfstandsfahrten nicht adäquat wiedergegeben werden. Eine ermittelte Abweichung der Emissionen um den Faktor 3 bis 5 bei identischen Fahrten am Prüfstand und auf der Straße sind sicherlich jenseits akzeptabler Unsicherheiten.
- Insbesondere ist der gesetzliche Prüfzyklus NEFZ ungeeignet zur Abschätzung realistischer Emissions- und Verbrauchsdaten im realen Straßenverkehr (vgl. dazu auch Kapitel 5).

5 Vorhersagbarkeit des realen Emissionsverhaltens mittels verschiedener Emissionskennfelder

Hassel et al. haben gezeigt, dass sich für Nicht-Kat-Pkws und EURO-1-Pkws das Emissionsverhalten von CO , CO_2 , NO_x und HC – Gesamt als Funktionen der momentanen Geschwindigkeit v und dem Produkt aus $v \cdot b$ darstellen lässt [Hassel et al. 1994], vgl. Kapitel 3.2. In dieser Arbeit wurden erstmals Emissionskennfelder (Emissionsmatrices) für ein modernes Kraftfahrzeug mit EURO-4 (D-4) Abgasreinigungstechnik aus Messungen im realen Verkehr berechnet (Emissionskennfeld ONBOARD). Aus den zugehörigen Emissionsmatrices wurde für die Sekundendaten der Fahrkurve des MOBINET-Zyklusses das Emissionsverhalten des Messfahrzeuges bestimmt und mit den Resultaten aus dem realen Straßenverkehr und am Prüfstand verglichen (jeweils MOBINET-Fahrt).

Diesen Resultaten wurden die Ergebnisse von Emissionskennfeldbestimmungen aus Prüfstandsmessungen gegenübergestellt. Als Vergleichsmaßstab diente dabei die MOBINET-Fahrkurve, für deren Fahrparameterverlauf das jeweilige Emissionsverhalten aus den verschiedenen Emissionskennfeldern ausgelesen wurde.

5.1 Beschreibung des Emissionsverhaltens für die MOBINET-Fahrkurve durch verschiedene Kennfeld- Basissätze und Vergleich mit „real-world“-Emissionen

Aus den mit dem MOBINET-Fahrzeug gemessenen Daten wurden drei verschiedene Sätze von Emissionskennfeldern erzeugt und die jeweiligen Ergebnisse für den Fahrparameterverlauf der MOBINET-Fahrkurve zusammengestellt.

- Emissionskennfeld ONBOARD: Sekundendaten aller Münchener Onboard-Fahrten unter Ausschluss der Kaltstartphasen.
- Emissionskennfeld NEFZ: Sekundendaten der Prüfstandszyklen NEFZ, US-FTP-75, US-Highway-06 und Autobahn-Zyklus. Die Kaltstartphasen beim NEFZ und beim US-FTP-75 blieben unberücksichtigt.
- Emissionskennfeld CADC: Sekundendaten der drei CADC-Prüfstandszyklen CADC-Urban, CADC-Road und CADC-Motorway; alle drei Zyklen wurden im betriebswarmen Zustand gefahren.

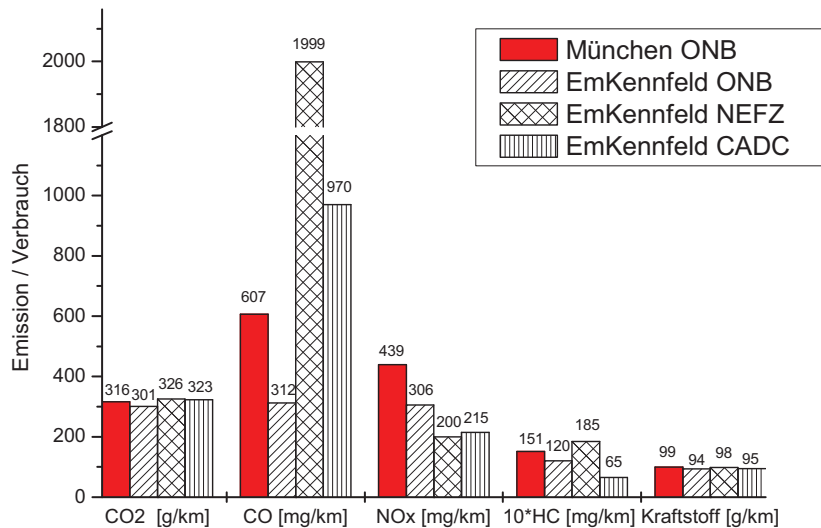


Abbildung 79: Kraftstoffverbrauch sowie Emissionen von CO_2 , CO , NO_x und HC – Gesamt im Straßenverkehr (rot) und berechnete Emissionen für die MOBINET-Fahrkurve aus drei verschiedenen Emissionsbasisfunktionen: Emissionskennfeld ONBOARD aus Münchener Onboard-Fahrten; Emissionskennfeld NEFZ aus Prüfstandszyklen NEFZ, US-FTP-75, US-Highway-06 und Autobahn-Zyklus; Emissionskennfeld CADC aus CADC-Urban, CADC-Road und CADC-Motorway.

Der Vergleich der im Münchener Straßenverkehr (MOBINET-Fahrt) beobachteten Emissionen mit berechneten Emissionen aus Emissionskennfeldern zeigt für die verschiedenen Parameter unterschiedliche Resultate (Abbildung 79):

- Gute Übereinstimmung im Rahmen von besser als 10 % liefern alle drei Kennfelder für CO_2 und Kraftstoffverbrauch. Dies liegt zum einen daran, dass CO_2 und Kraftstoffverbrauch über die Kohlenstoff-Bilanz unmittelbar miteinander gekoppelt sind: Mehr als 99 % der im Kraftstoff enthaltenen Kohlenstoff-Atome finden sich nach der Verbrennung im Motor als CO_2 im Abgas wieder. Zum anderen sind abgeforderte Leistung des Motors über die Fahrparameter v und $v \cdot b$ eindeutig bestimmbar und somit unmittelbar an den Kraftstoffverbrauch bzw. CO_2 – Ausstoß gekoppelt.
- Die stärksten Abweichungen zur Onboard-Messung sind für die berechneten CO – Werte zu beobachten. Während das Resultat des Kennfeldes ONBOARD mit 312 mg/km 52 % des „real-world“-Emissionsverhaltens (:=

München ONB) beträgt, liegt das Resultat der Emissionskennfeldes NEFZ mit 1999 mg/km um 230 % über dem des „real-world“-Emissionsverhaltens.

- Das Emissionskennfeld NEFZ weist für CO eine wesentliche Überschätzung (230 %) des „real-world“-Emissionsverhaltens auf. Im Falle von NO_x ist der mittels NEFZ berechnete NO_x – Wert mehr als einen Faktor zwei niedriger als der des München-ONB-Emissionsverhaltens. Bei den Kohlenwasserstoffen wird das München-ONB-Emissionsverhalten durch das Emissionskennfeld NEFZ hingegen recht gut beschrieben; die berechneten HC – Gesamt-Resultate liegen um 23 % über denen der München-ONB-Messungen.
- Das Emissionskennfeld CADC weist besondere Schwachpunkte bei der Beschreibung von Stickoxiden und Kohlenwasserstoffen auf (NO_x : 49 %, HC – Gesamt: 43 % des München-ONB-Emissionsverhaltens).
- Für jedes der drei betrachteten Emissionskennfelder liefern die aus den modalen Emissionen für die MOBINET-Fahrkurve erstellten Resultate auch bei einem modernen Kat-Fahrzeug weit bessere Übereinstimmungen mit den „real-world“-Daten (München-ONB) als der direkte Vergleich von „real-world“-Emissionen mit den Emissionen für die MOBINET-Prüfstandsfahrt.
- Insgesamt zeigen die Resultate des Emissionskennfeldes ONBOARD für die limitierten Komponenten CO , NO_x und HC – Gesamt bei tendenzieller Unterschätzung der tatsächlichen Emissionen die im Mittel geringsten Abweichungen zu den „real-world“-Messungen: Das Emissionsfeld ONBOARD liefert für die Fahrkurve des MOBINET-Zyklus' im Falle von CO 52 % der gemessenen „real-world“-Werte, für NO_x beträgt der aus ONBOARD berechnete Ausstoß 70 % und für HC – Gesamt berechnet ONBOARD 79 % der gemessenen „real-world“-Werte.
- Die für das Kennfeld ONBOARD im Falle der limitierten Komponenten erzielten Übereinstimmungen von im Mittel 35 % mit den „real-world“-Werten lassen es auch für Fahrzeuge mit modernster Abgasreinigung durchaus aussichtsreich erscheinen, für beliebige Fahrsituationen belastbare Emissionen ermitteln zu können. Vor diesem Hintergrund ist es eher bedauerlich und unverständlich, dass in der neuesten Version von HBEFA (2.1) sogar darauf verzichtet wurde, für eine begrenzte Anzahl von Standard-Verkehrssituationen aus Modaldaten erzeugte Emissionsdaten zur Verfügung zu stellen. Insbesondere aus umweltmeteorologischer Sicht und vor dem Hintergrund gesundheitlicher Wirkungen sind situationsbezogene Emissionsdaten für moderne Fahrzeugkonzepte (z. B. bei der Planung emissionsreduzierender Maßnahmen) außerordentlich wertvoll.

5.2 Einflussfaktoren auf die Beschreibung des Emissionsverhaltens durch Emissionskennfelder

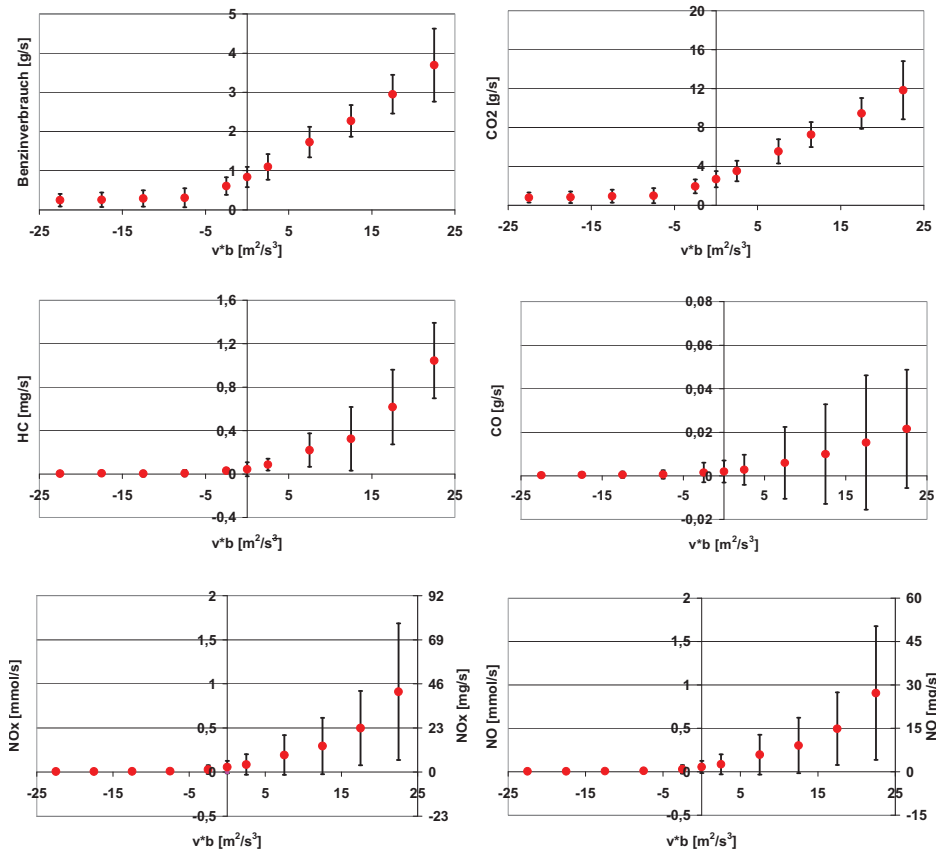


Abbildung 80: Benzinverbrauch, Abgasausstoß von CO_2 , HC – Gesamt, CO, NO_x und NO als Funktion der massebezogenen Leistung ($v \cdot b$) für die Geschwindigkeitsklasse von $50 \leq v < 60$ km/h. Die dargestellten Fehlerbalken geben die 50 %-Perzentile für die verschiedenen Elemente der Geschwindigkeitsklasse von $50 \leq v < 60$ km/h an.

Abbildung 80 zeigt Schnitte durch die Emissionskennfelder von CO , CO_2 , NO , NO_2 und HC – Gesamt sowie durch das Kennfeld des Benzinverbrauchs. Dargestellt sind die Verläufe der Mittelwerte und Standardabweichungen als Funktion der massebezogenen Leistung für die Geschwindigkeitsklasse $50 \leq v < 60$ km/h. Für Benzinverbrauch und CO_2 – Ausstoß ergibt sich naturgemäß ein nahezu identischer Verlauf mit konstanten Werten für negative massebezogene Leistungen

und einem linearen Anstieg für positive massebezogene Leistungen. Benzinverbrauch und CO_2 – Ausstoß variieren jeweils um etwa eine Größenordnung mit kleinsten Werten bei negativen massebezogenen Leistungen und maximalen Werten für die größte positive $v \cdot b$ -Klasse. Für positive $v \cdot b$ -Klassen zeigen beide Messgrößen konstante relative Standardabweichungen von etwa 25 %, die sich erster Linie durch die gewählte Schrittweite der Clusterung von $\Delta(v \cdot b) = 5 \text{ m}^2/\text{s}^3$ erklären lassen. Eine zweite Ursache für die beobachteten Standardabweichungen liegt in der begrenzten Zeitauflösung der Messdaten. Die gewählte Messfrequenz von einem Hertz erlaubt die notwendige Korrektur der Zeitverzögerung zwischen Aufnahme der Fahrparameter und Nachweis des CO_2 – Ausstoßes im Messgerät lediglich mit einem zeitlichen Diskretisierungsschritt von einer Sekunde. Messgenauigkeit und T_{90} -Zeit (T_{90} -Zeit < 0,5 s) der verwendeten Systeme haben hingegen nur einen geringen Einfluss auf die Streubreite der beobachteten Streuungen (50 %-Perzentile, vgl. Abbildung 80).

Für die limitierten Spurengase HC – Gesamt, CO und NO_x ist die Variationsbandbreite des Emissionsausstoßes mit zwei Größenordnungen deutlich höher als für CO_2 – Ausstoß und Kraftstoffverbrauch. Bei negativen $v \cdot b$ -Klassen liegt deren Emissionsausstoß häufig unterhalb der Nachweisgrenze der Meßsysteme. Die Ursache für die starken Streuungen der limitierten Komponenten bei positiven Beschleunigungen ist klar benennbar: Anders als beim Nicht-Katalysatorfahrzeug ist der momentane Abgasausstoß eines modernen Katalysatorfahrzeugs nicht mehr eindeutig durch die Fahrparameter v und $v \cdot b$ zu beschreiben. Die bei den limitierten Komponenten gegenüber CO_2 stark erhöhten Streuungen um den Mittelwert machen deutlich, dass die Effizienz der Abgasnachbehandlung durch weitere Faktoren nachhaltig beeinflusst wird (z. B. Einschwingverhalten der Lambda-Regelung, vorherige „Beladung“ des Katalysators mit Sauerstoff bei Schubabschaltungen, Dauer der Beschleunigungsphasen)¹⁸.

Auf der anderen Seite wurde anhand der kumulierten Emissionen für die MOBINET-Fahrkurve gezeigt, dass die statistische Mittelung der Sekundendaten für Klassen von v und $v \cdot b$ (d. h. die Erstellung von Emissionskennfeldern) zu einer effizienten Unterdrückung des Einflusses dieser Parameter führt (vgl. dazu Abbildung 78 und Abbildung 79). Auf diese Weise ist es möglich, durch Vorgabe der Sekundendaten von v und $v \cdot b$ mit Hilfe der gemittelten Emissionswerte aus den Kennfeldern das im

¹⁸ Aus den Datensätzen der Onboard-Messungen lassen sich Hinweise dafür finden, dass zumindest die obengenannten Einflussfaktoren ebenfalls auf den momentanen Abgasausstoß einwirken. Die Beispiele erheben keinen Anspruch auf Vollständigkeit.

Verkehr gemessene Emissionsverhalten in einer Qualität nachzumodellieren, dass die aufsummierten Emissionen einer Messfahrt (MOBINET-Onboard-Fahrt) mit einem Fehler von durchschnittlich 35 % beschrieben werden können. Allerdings ist darauf hinzuweisen, dass die Erstellung von Emissionskennfeldern auf einem großen Ensemble unterschiedlicher Fahrtabläufe basieren muss, wie sie nur durch Messungen im realen Straßenverkehr realisierbar sind¹⁹.

Vereinbarungsgemäß wird der NO_x -Ausstoß im Abgas von Kfz in Einheiten von NO_2 -Äquivalenten bewertet. In den unteren beiden Bildern von Abbildung 80 ist der gemittelte NO_x -Ausstoß als Funktion von $v \cdot b$ dem unabhängig gemessenen NO -Ausstoß gegenübergestellt. Anhand des Vergleichs der Achsenskalierungen (stoffspezifisch: jeweils linke Achse und massenspezifisch: jeweils rechte Achse) wird deutlich, dass die NO_x -Emissionen dieses modernen Katalysatorfahrzeuges praktisch vollständig (> 99 %) aus NO bestehen.

5.3 Vorhersagbarkeit des Emissionsverhaltens durch das Emissionskennfeld ONBOARD

Ziel der Beschreibung des Emissionsverhaltens eines Fahrzeugs durch ein Emissionskennfeld ist es, anhand der Fahrkurve eine möglichst präzise Vorhersage des Emissionsverhaltens zu erhalten. Der bei den Münchener Onboard-Messungen gewonnene Datensatz bietet hierfür die Möglichkeit für einen repräsentativen²⁰ Qualitätstest. Ein besonders aussagekräftiger Test der Qualität eines Emissionskennfeldes besteht darin, aus einem Teil von Onboard-Messungen die Matrix des Emissionskennfeldes zu erstellen, aus einem anderen der Onboard-Messungen gemäß der zugehörigen Fahrkurve die Emissionen zu berechnen und mit den für diesen Teil tatsächlich gemessenen Emissionen zu vergleichen.

¹⁹ Prinzipiell wäre eine solche „stochastisches“ Fahrkurve, wie im realen Verkehr vorgefunden wird, auch am Prüfstand realisierbar, allerdings erforderte dies die Entwicklung und den Einsatz nicht-repetitiver Fahrzyklen von hinreichender Länge (d.h. ≥ 10 h Dauer), wenn eine vergleichbare statistische Belegung wie bei den Onboard-Messungen angestrebt wird.

²⁰ In diesem Sinne sind die Auswahl der MOBINET-Fahrkurve aus den Onboard-Messungen und die Qualität der Übereinstimmung zwischen Onboard-MOBINET-Emission und dem Resultat aus dem Emissionskennfeld für die MOBINET-Fahrkurve nicht als repräsentativ zu bezeichnen, da bei der Auswahl der Fahrkurve nur auf Repräsentativität bezüglich v und $v \cdot b$ geachtet wurde, nicht aber auf Repräsentativität anderer, das Emissionsverhalten von Katalysatorfahrzeugen ebenfalls beeinflussender Parameter.

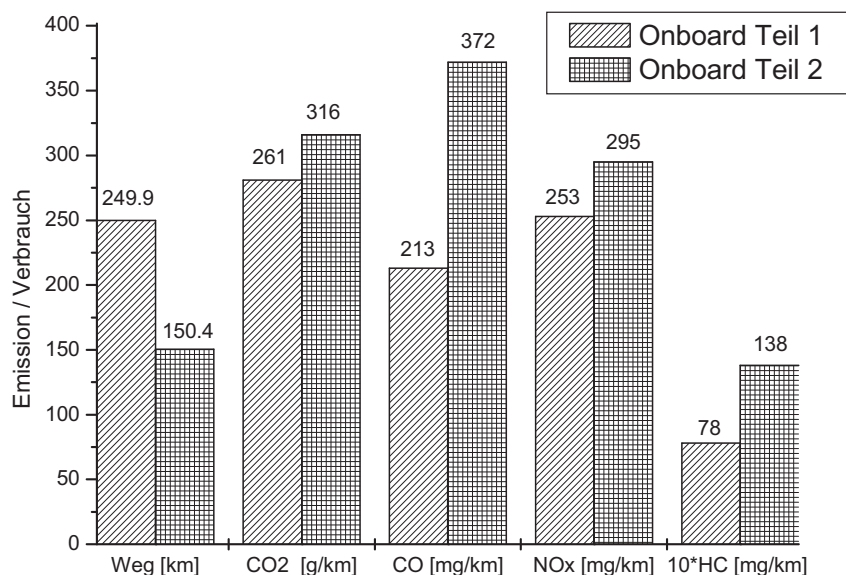


Abbildung 81: Abgasausstoß von CO_2 , CO , NO_x und HC – Gesamt für den ersten Teil (ONBOARD Teil 1) und zweiten Teil (ONBOARD Teil 2) der Münchener Fahrten im realen Straßenverkehr.

Der Gesamtdatensatz der Münchener Onboard-Messungen (nur betriebswarme Motorbedingungen) wurde in zwei Teildatensätze aufgeteilt (ONBOARD Teil 1 und ONBOARD Teil 2, vgl. Abbildung 81). ONBOARD Teil 1 ist mit einer Wegstrecke von 249,9 km gegenüber 150,4 km (ONBOARD Teil 2) deutlich länger, hat aber im Mittel eine geringere Leistungsanforderung aufzuweisen (erkennbar am gegenüber ONBOARD Teil 2 geringeren CO_2 -Ausstoß und den im Mittel niedrigeren Emissionen [mg/km] der limitierten Schadstoffe/Schadstoffklassen CO , NO_x und HC – Gesamt). In beiden Fällen (ONBOARD Teil 1 und ONBOARD Teil 2) liegt sowohl die zurückgelegte Fahrstrecke als auch die Fahrtdauer um mehr als eine Größenordnung über den entsprechenden Werten für typische Prüfstandszyklen.

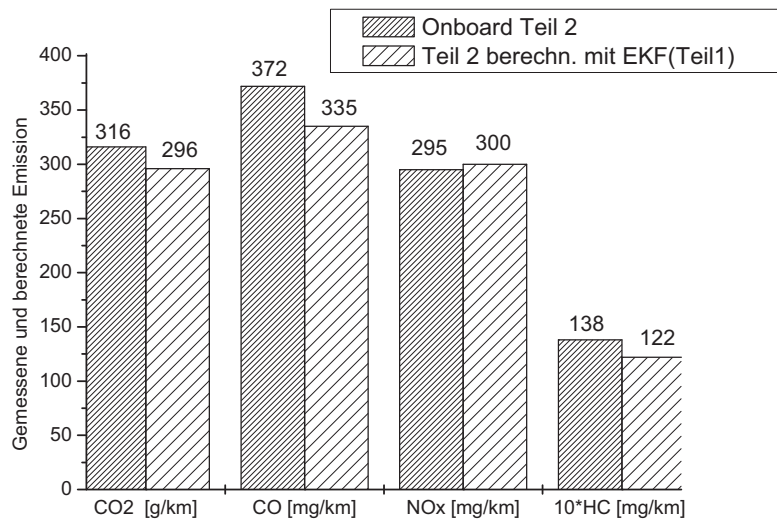
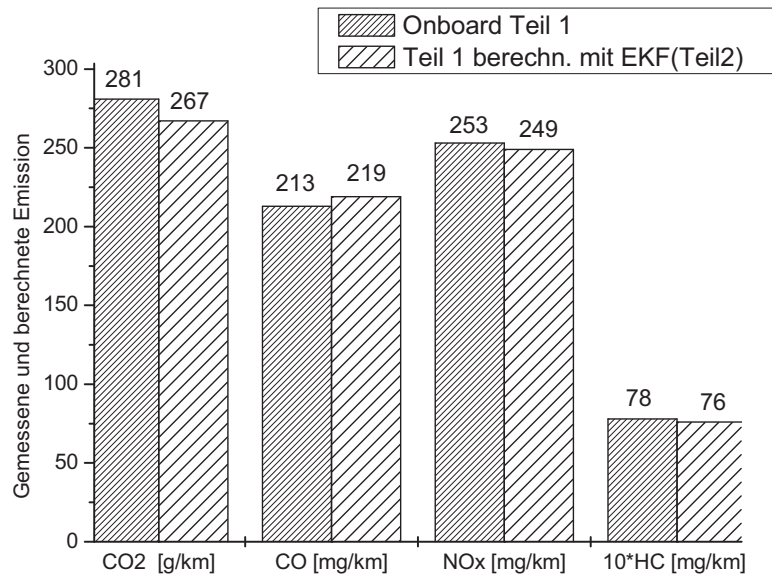


Abbildung 82: Abgasausstoß von CO₂, CO, NO_x und HC – Gesamt für den ersten Teil der Onboard-Daten (ONBOARD Teil 1). Mit dem zweiten Teil der Onboard-Daten wurden Emissionskennfelder (EKF(Teil 2)) berechnet und gemäß der Fahrkurve von ONBOARD Teil 1 in EKF(Teil 2) die zugehörigen Emissionen bestimmt. Für ONBOARD Teil 2 wurde eine analoge Vorgehensweise gewählt.

In Abbildung 82 sind die Vergleiche zwischen gemessenen und aus Emissionskennfeldern berechneten Emissionen dargestellt, wobei die Datenbasis zu Erstellung der Emissionskennfelder unabhängig von dem zu beschreibenden Onboard-Datensatz ist. Folgende Resultate sind festzuhalten:

- Die Übereinstimmung zwischen gemessenem und berechnetem Emissionsverhalten ist stets besser als 10 % und somit weitaus besser als für den Fall der Nachstellung der MOBINET-Fahrkurve durch unterschiedliche Emissionskennfelder (vgl. Abbildung 79).
- Anders als im Fall der Nachstellung der MOBINET-Fahrkurve ist kein merklicher Unterschied in der Qualität der Beschreibung des CO_2 – Emissionsverhaltens und dem von CO , NO_x und HC – Gesamt zu beobachten.

Es ist bemerkenswert, mit welcher Güte der das Emissionsverhalten eines modernen EURO-4 (D4)-Fahrzeugs prognostiziert werden kann, wenn für die entscheidenden Rahmenbedingungen Sorge getragen wird:

- Erstellung eines repräsentativen Datensatzes mit hinreichend²¹ unterschiedlichen Fahrsituationen zur Erstellung der Emissionskennfelder.
- Überprüfung der Qualität des Kennfeldes an einem repräsentativen Datensatz, dessen Fahrkurvenverlauf eine hinreichende Mannigfaltigkeit verschiedener Fahrsituationen umfasst.

²¹ Mit dem Begriff „hinreichend“ ist der Fall charakterisiert, für den sich die zusätzlichen Einflussfaktoren bei der Erstellung der Emissionskennfelder herausmitteln und auf diesem Wege für eine „hinreichend“ umfangreiche Fahrkurve allein aus v und $v \cdot b$ auch für moderne Katalysatorfahrzeuge sehr gute Emissionsprognosen realisierbar sind.

5.4 Zusammenfassung

- Vergleiche zur Eignung verschiedener Emissionskennfelder (ONBOARD, NEFZ und CADC) für die Beschreibung realen Emissionsverhaltens (München - real world: Fahrtabschnitte, aus denen die MOBINET-Fahrkurve generiert wurde) lieferten die beste Übereinstimmung für das ONBOARD-Emissionskennfeld. Insbesondere weist das ONBOARD das ausgeglichenste Vorhersageverhalten für die verschiedenen limitierten Abgaskomponenten auf. NEFZ besitzt eine besonders schlechte Vorhersagbarkeit bei CO (Überschätzung vom Faktor 3,3), während CADC besondere Schwächen bei HC – Gesamt aufweist (Unterschätzung um den Faktor 2,3).
- Es wurden statistische Untersuchungen zur Streubreite der für die Emissionskennfeldelemente gemittelten Größen durchgeführt, welche die in Kapitel 4 aufgestellten Erklärungshypothesen stützen. Während Benzinverbrauch und CO_2 – Ausstoß für positive $v \cdot b$ -Klassen nahezu konstante Verhältnisse von Mittelwerten und Standardabweichungen besitzen, steigt für die limitierten Spurengase mit wachsendem $v \cdot b$ die Variationsbreite der Mittelwerte extrem an. Dieser Sachverhalt wird dadurch erklärt, dass der momentane Abgasausstoß der durch den Katalysator reduzierten Komponenten bei Pkws mit modernen Abgasreinigungssystemen nicht mehr allein durch die Fahrparameter v und $v \cdot b$ beschreibbar ist, sondern durch weitere Faktoren nachhaltig beeinflusst wird, u. a. vorherige Beladung der Katalysators mit Sauerstoff bei Schubabschaltung, Einschwingverhalten der Lambda-Regelung, Dauer der Beschleunigungsphasen.
- Es konnte gezeigt werden, dass sich die starken Abweichungen für die limitierten Komponenten zwischen dem MOBINET-Prüfstandszyklus und den „real-world“-Fahrtabschnitten in München, die die MOBINET-Fahrt bilden, wesentlich reduziert werden können, wenn die Emissionskennfelder der Münchener Onboard-Fahrten zur Vorhersage des Emissionsverhaltens im MOBINET-Prüfstandzyklus herangezogen werden. Bei Vorgabe der Sekundendaten von v und $v \cdot b$ für die MOBINET-Fahrkurve werden die kumulierten Emissionen der „real-world“-Fahrt mit einer Fehlerspannbreite von im Mittel 35 % durch die Emissionskennfelder der Münchener Onboard-Fahrten wiedergegeben. Hieraus wurde die Schlussfolgerung gezogen, dass die statistische Mittelung der Sekundendaten in den einzelnen $(v, v \cdot b)$ -Matrixelementen für eine weitgehende Ausblendung zusätzlicher Einflussfaktoren auf das Emissionsverhalten sorgt. Voraussetzung für diese Güte der

Beschreibbarkeit ist das Vorhandensein eines repräsentativen Datensatzes von Sekundendaten.

- Die für das Kennfeld ONBOARD im Falle der limitierten Komponenten erzielten Übereinstimmungen von im Mittel 35 % mit den „real-world“-Werten lassen es auch für Fahrzeuge mit modernster Abgasreinigung durchaus aussichtsreich erscheinen, für beliebige Fahrsituationen belastbare Emissionen ermitteln zu können. Vor diesem Hintergrund ist es bedauerlich und unverständlich, dass in der neuesten Version von HBEFA (2.1) sogar darauf verzichtet wird, für eine begrenzte Anzahl von Standard-Verkehrssituationen aus Modaldaten²² erzeugte Emissionsdaten zur Verfügung zu stellen. Insbesondere aus umweltmeteorologischer Sicht und vor dem Hintergrund gesundheitlicher Wirkungen sind situationsbezogene Emissionsdaten für moderne Fahrzeugkonzepte (z. B. bei der Planung emissionsreduzierender Maßnahmen) außerordentlich wertvoll.
- Es wurden Untersuchungen zur Vorhersagbarkeit des Emissionsverhaltens für Teile des „real-world“-Datensatzes durchgeführt. Der Datensatz wurde in zwei vergleichbar große Abschnitte aufgeteilt und jeweils aus einem Teil des Datensatzes Emissionskennfelder berechnet. Anhand der Fahrkurve des zweiten Teils des Datensatzes wurden aus den Emissionskennfeldern die zugehörigen Emissionen bestimmt und mit den zugehörigen Onboard-Emissionen verglichen. In allen Fällen (CO_2 , CO , NO_x und HC – Gesamt) lag in die maximale Abweichung im Bereich von ± 12 %. Zwei Punkte sind dabei bemerkenswert:
 - Anders als beim Vergleich „real-world“-MOBINET- und Prüfstands-MOBINET-Emissionsverhalten ist hier kein signifikanter Unterschied zwischen CO_2 und den limitierten Komponenten CO , NO_x und HC – Gesamt zu beobachten.
 - Das Resultat der in Kapitel 5.3 durchgeführten Untersuchung (Übereinstimmung von Vorhersage und Messung besser als 12 %) ist sicherlich als untere Grenze des Fehlers der Emissionsvorhersage zu werten, zumal sich die Prognose auf das gleiche Fahrzeug und den gleichen Fahrer und überdies auf einem sehr umfangreichen Datensatz (ca. 30.000 Sekundendaten) zurückgreift.

²² Basis für die verschiedenen Versionen des HBEFA bilden hochaufgelöste Daten von Prüfstandsmessungen (NO_x , CO , CO_2 und HC – Gesamt, sogenannte Modaldaten) an verschiedenen Fahrzeugen der jeweils aktuellen Flottenzusammensetzung. Verwendete Prüfstandszyklen vgl. Kapitel 4.

- Es wurden in den Untersuchungen große Unterschiede zwischen den verschiedenen Szenarien gefunden:
 - Onboard-MOBINET versus Prüfstand-MOBINET: Streubreite Faktor 3 – 5.
 - Kennfelder aus Onboard-Messungen versus Vorhersage des MOBINET-Onboard Emissionsverhaltens: Streubreite 20 – 50 %.
 - Verhersagbarkeit des Emissionsverhaltens für Teile des „real-world“ Datensatzes: Streubreite < 12%.

Die Ursachen für die immensen Unterschiede wurden bereits benannt: Anders als bei Nicht-Katalysator-Fahrzeugen wirken sich nicht nur Geschwindigkeit und Beschleunigung auf das Emissionsverhalten von Katalysatorfahrzeugen aus, sondern auch die jeweiligen Betriebsbedingungen des Katalysators beeinflussen entscheidend das Emissionsverhalten dieser Fahrzeuge. Erst die statistische Mittelung über eine große Anzahl von Sekundendaten unterdrückt den Einfluß der Katalysator-Betriebszustände im repräsentativen Onboard-MOBINET Datensatz und lässt die Auswirkung von Geschwindigkeit und Beschleunigung auf das Emissionsverhalten wieder hervortreten. So gesehen, ist die Prüfstands-MOBINET Fahrt lediglich viel zu kurz und zu wenig mannigfaltig zur Abbildung eines repräsentativen Emissionsverhaltens.

Für die zuverlässige Emissionsprognose liefert die Verhersagbarkeit des Emissionsverhaltens für Teile des „real-world“ Datensatzes wegen seiner Repräsentativität das aussagekräftigste Resultat: Die bei weitem beste Vorhersage eines repräsentativen Emissionsverhaltens lassen sich aus „real-world“-Messungen und den zugehörigen Emissionsfeldern ableiten.

6 Einordnung der Abgasemissionen in das Gesamt-Emissionsszenario

6.1 Überprüfung von Emissionsberechnungsmodellen

Emissionsberechnungsmodelle von Stickoxiden, CO und von individuellen NMVOC wurden im Jahre 1998 im Rahmen eines BMBF-geförderten Projekts für das Modellgebiet Augsburg einer eingehenden experimentellen Evaluierung unterzogen [Slemr et al. 2002]. Die Ergebnisse solcher Emissionsberechnungsmodelle haben nicht nur wesentlichen Einfluss auf die Resultate von Modelluntersuchungen zur sommerlichen Photosmogbildung, sondern bilden auch die Basis für die langfristige Kontroll- und Reduktionsstrategien dieser Substanzen.

Die Augsburger Untersuchungen beschäftigten sich erstmals eingehend mit den Unsicherheiten existierender Emissionsberechnungsmodelle, indem sie für ein Modellgebiet unabhängige experimentelle Überprüfungen durchführten: Für das Modellgebiet wurde eine Übereinstimmung zwischen kalkulierten CO - und NO_x -Emissionen im Rahmen der experimentellen Unsicherheiten (ca. 40 %) gefunden [Kühlwein et al. 2002]. Dieses Ergebnis basierte auf zwei unterschiedlichen experimentellen Ansätzen, einer fluggestützten Massenbilanzuntersuchung [Kalthoff et al. 2002] und dem Einsatz einer Tracer-Methode [Möllmann-Coers et al. 2002].

- Bei den gemessenen NMVOC-Emissionsmustern wurden stets große Ähnlichkeiten mit Emissionsmustern des Verkehrs gefunden [Klemp et al. 2002, Mannschreck et al. 2002], obwohl die Emissionsmodelle bedeutende NMVOC-Anteile aus dem Lösemittelsektor vorhersagen. Insbesondere die in den Emissionsberechnungen prognostizierten Anteile von Nonan und Dekan konnten experimentell nicht bestätigt werden.

Insgesamt ist festzustellen, dass für das untersuchte städtische Gebiet bei NO_x und CO erheblich bessere Übereinstimmungen zwischen experimentellen Evaluierungen und Emissionsberechnungen gefunden wurden als für die NMVOC. Obwohl ein erheblicher Anteil der Lösemittlemissionen (insbesondere oxigenierte Verbindungen) im Augsburg-Experiment experimentell nicht quantitativ bestimmt wurden, sind klare Differenzen zwischen Kalkulation und experimenteller Überprüfung zu erkennen, die für die NMVOC auf eine Unterschätzung des Verkehrsanteils und eine Überschätzung des Lösemittelanteils hindeuten.

Für den Augsburger Datensatz wurden für die Kohlenwasserstoffe eingehende Quelluntersuchungen mittels chemischer Massenbilanz-Untersuchung (CMB) [Watson et al. 2001] durchgeführt [Klemp 2002]. Bei hinreichender Unterscheidung

der einzelnen Quellzusammensetzungen erlaubt die CMB-Methode die Bestimmung der Anteile der verschiedenen Quellgruppen an einem gemessenen Kohlenwasserstoff-Mix. Der Einsatz dieser Methode erfordert die Kenntnis der spezifischen Kohlenwasserstoffzusammensetzungen aller relevanten Quellgruppen mit möglichst hoher stofflicher Auflösung und in bekannter Datenqualität (d.h. im Idealfall die Vermessung aller Quellzusammensetzungen mit dem gleichen GC-System).

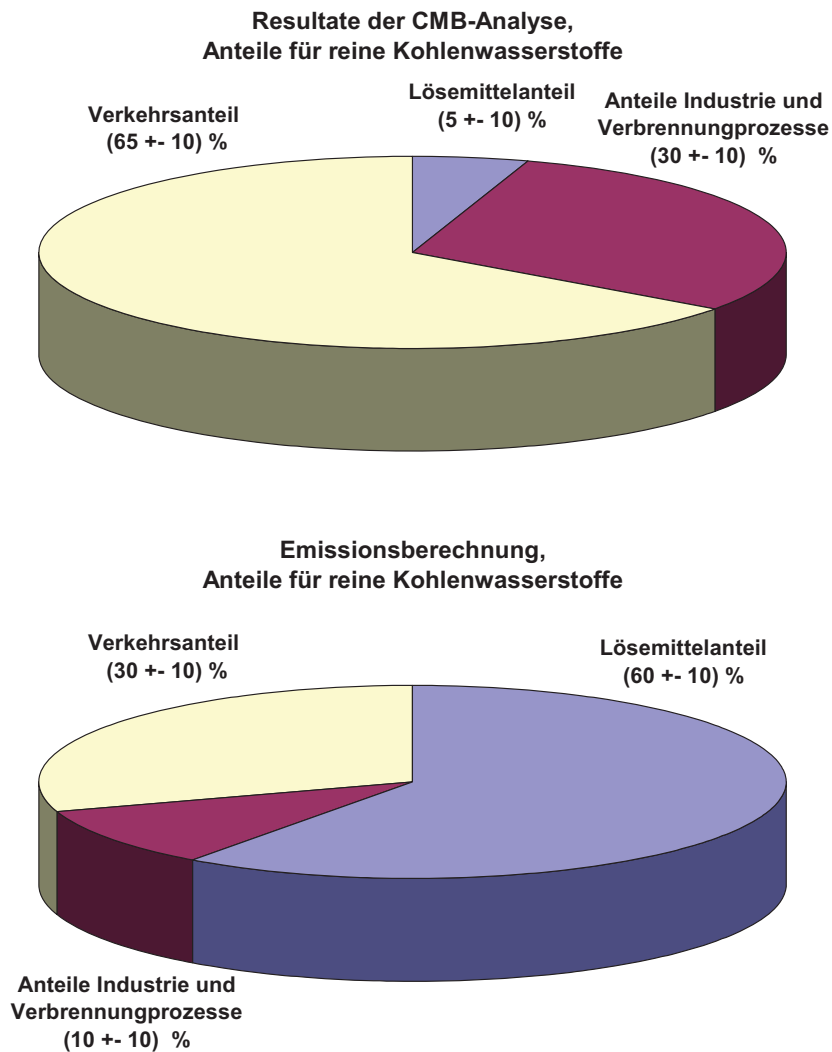


Abbildung 83: Anteile aus Verkehr, Industrie- und Verbrennungsprozessen und Lösemittelverwendung bei der Emission von Kohlenwasserstoffen im Jahre 1998 für das Augsburger Untersuchungsgebiet. Anteile für Kohlenwasserstoffe kalkuliert aus Emissionsberechnung [Kühlwein et al. 2002] (oben) und gemittelte Resultate der CMB-Analysen [Klemp 2002] für die Winter- und Herbstkampagne (unten).

Abbildung 83 zeigt den Vergleich von Emissionskataster [Kühlwein et al. 2002] und gemitteltem Ergebnis für die Winter- und Herbstkampagne [Klemp et al. 2002]. Für Kohlenwasserstoffe liefert die Emissionsberechnung für den Lösemittelsektor einen Anteil von $(60 \pm 10) \%$, während die CMB-Analyse lediglich einen Anteil von $(5 \pm 10) \%$ ergibt. Die Resultate der CMB-Analysen machen deutlich, dass im Augsburger Untersuchungsgebiet für das Jahr 1998 die Emissionen der Kohlenwasserstoffe aus dem Verkehrssektor mit $(65 \pm 10) \%$ die dominierende Kohlenwasserstoffquelle darstellen, während die Emissionsberechnungen dieser Quelle lediglich eine nachrangige Bedeutung von $(30 \pm 10) \%$ zumessen.

Die nachhaltige Bestätigung dieser Trends findet sich in der Untersuchung von [Niedojadlo 2005], die für die Stadt Wuppertal umfassende *VOC* – Messungen einschließlich oxigener Substanzen durchgeführt hat. Bei der nachfolgenden CMB-Analyse kommt Niedojadlo zum Ergebnis, dass die Verwendung von Lösemitteln lediglich zu weniger als 20 % zu den *VOC* – Emissionen belasteter Gebiete in Deutschland beiträgt. Dieses Ergebnis macht wiederum deutlich, dass die NMVOC-Emissionen des Verkehrs durch die Emissionsberechnungsmodelle wesentlich unterschätzt werden, während die aus dem Lösemittelsektor klar überschätzt werden.

Im Jahre 2001 wurden im Südwesten Deutschlands die Emissionen des Straßenverkehrs durch Messungen der Immissionen im Luv und im Lee einer Autobahn bestimmt [Corsmeier et al. 2005] und mit berechneten Emissionswerten verglichen. Grundlage für die Berechnungen für *CO* und *NO_x* war das Handbuch für Emissionsfaktoren des Straßenverkehrs [Keller et al. 1999], sowie statistische Daten der gemessenen Flotte, der gemessenen mittleren Geschwindigkeit und weiterer Parameter [Kühlwein und Friedrich 2005]. Im Falle der Kohlenwasserstoffe wurden die Quellstärken für eine Reihe von Kohlenwasserstoffen berechnet [Kühlwein und Friedrich 2005]²³ und mit den gemessenen Quellstärken [Petrea et al. 2005] verglichen. Die Verhältnisse zwischen gemessenen und berechneten Quellstärken variierten für die Aromaten Benzol, Toluol und Xylole zwischen 1,4 und 2,1 [Corsmeier et al. 2005]. Bei den Alkanen liegt das Verhältnis zwischen gemessenen und berechneten Quellstärken im Mittel bei einem Faktor 4 – 5. Die Autoren schlussfolgern, dass für die Emissionsfaktoren differenzierter Kohlenwasserstoffe

²³ Ausgangspunkt der Modellkalkulationen waren im Falle der differenzierten Kohlenwasserstoffe die Angaben für Gesamt-Kohlenwasserstoffe für individuelle Fahrzeugschichten. Gemäß Literaturangaben [Staehelin et al. 1995; Heeb et al. 2000; Schmitz et al. 2000; Gomes 2001] wurden diese Daten auf differenzierte Kohlenwasserstoffverteilungen heruntergebrochen. Weitere Verbesserungen der Emissionsmodellierung wurden erreicht, indem der gemessene reale Verkehrsfluss und die tatsächlich gemessenen Geschwindigkeitsverteilungen in den Berechnungen berücksichtigt wurden.

(abgesehen von den Aromaten Benzol, Toluol und Xylole) bislang nur unzureichende Emissionscharakterisierungen unter „real-world“-Bedingungen existieren [Corsmeier et al. 2005].

Es ist somit zu konstatieren, dass in einer Reihe experimenteller Studien zur Bestimmung der NMVOC-Emissionsfaktoren bzw. zur Bedeutung des Verkehrsanteils wesentliche Unterschätzungen durch die Emissionsberechnungsmodelle gefunden wurden.

6.2 Emissionsspannbreiten aktueller Fahrzeuge

Drei verschiedene Pkw (Ford Mondeo, 85 kW, Baujahr 2000; VW Golf IV, 85 kW, Baujahr 2000, Ford Ka, 44 kW, Baujahr 2001) wurden an den Emissionsprüfständen des RWTÜV in jeweils 4 unterschiedlichen Prüfstandszyklen (Kaltstartzyklen NEFZ und FTP-75, Warmstartzyklen MOBINET und Autobahn) vermessen [Mittermaier und Klemp 2003], um für ein Ensemble von Fahrzeugen mit gleicher Abgasnorm (D4) über einen weiten Geschwindigkeits- und Leistungsbereich die auftretenden Emissionsspannbreiten²⁴ zu erfassen (vgl. Tabelle 5 und Abbildung 84 bis 86).

Substanz	Fahrzeug	NEFZ	FTP-75	MOBINET	Autobahn	Limit D4
CO [mg/km]	VW Golf IV	200	740	500	470	700
	Ford Mondeo	430	890	3370	2890	
	Ford Ka	590	820	3100	13070	
NO _x [mg/km]	VW Golf IV	39	62	64	36	70
	Ford Mondeo	61	192	91	183	
	Ford Ka	71	62	83	131	
HC [mg/km]	VW Golf IV	19	42	4	7	80
	Ford Mondeo	83	76	47	75	
	Ford Ka	53	85	77	88	

Tabelle 5: Streckenbezogene Emissionen [mg/km] für verschiedene Prüfstandszyklen und Grenzwert für die D4-Norm (zu erfüllen im NEFZ).

²⁴ Gegenstand der Untersuchung war nicht ein Vergleich Prüfstand – on-board (siehe hierzu Kapitel 4.6), sondern lediglich der Vergleich der verschiedenen Fahrzeuge untereinander. Ausführliche Darstellungen der Resultate der Prüfstandsmessungen finden sich in [Klemp und Mittermaier 2002; Mittermaier et al. 2003]

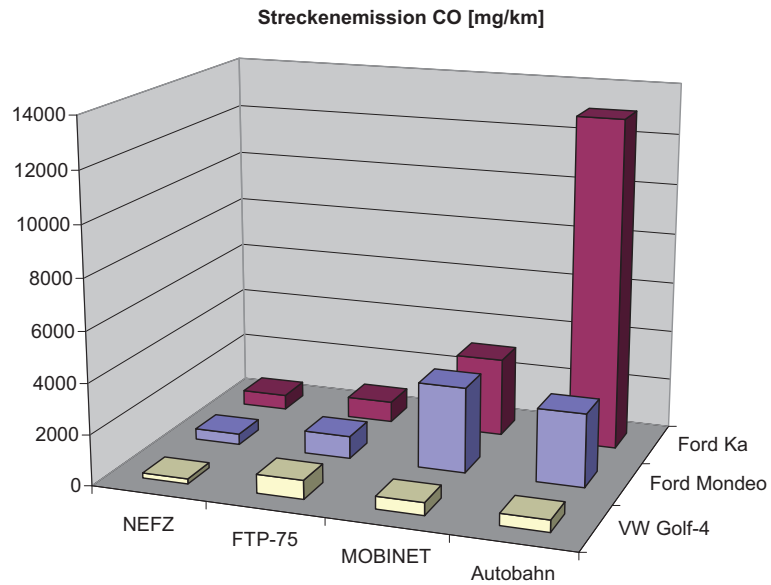


Abbildung 84: Streckenbezogene Emissionen von Kohlenmonoxid durch D4-Fahrzeuge in verschiedenen Prüfstandszyklen

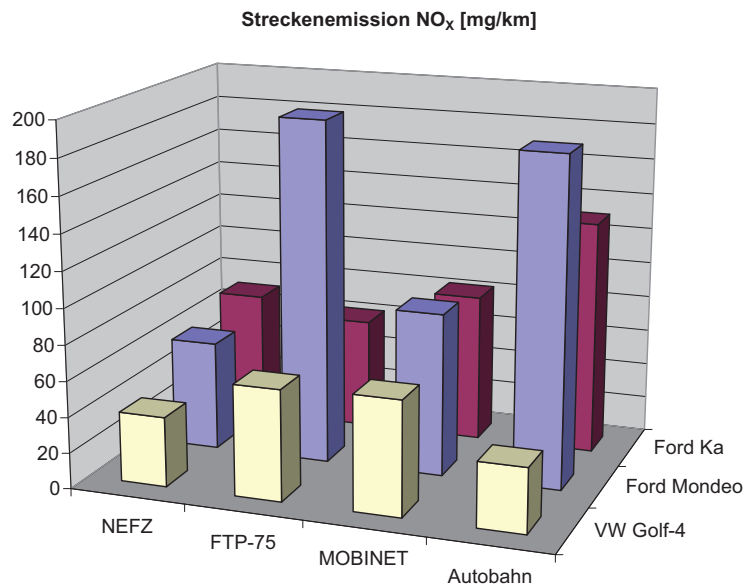


Abbildung 85: Streckenbezogene Emissionen von Stickoxiden durch D4-Fahrzeuge in verschiedenen Prüfstandszyklen

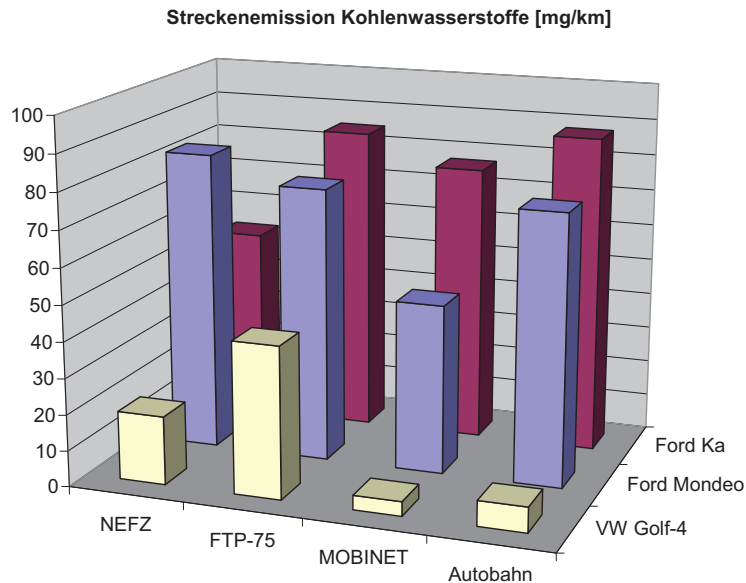


Abbildung 86: Streckenbezogene Emissionen von Kohlenmonoxid durch D4-Fahrzeuge in verschiedenen Prüfstandszyklen

Es ist festzustellen, dass alle drei Fahrzeuge im aktuellen Untersuchungszustand die D4-Zertifikationsnorm gemäß NEFZ einhalten. Bei den drei anderen Prüfstandszyklen zeigen sich allerdings erhebliche Unterschiede im Emissionsverhalten:

- Allein der Golf IV konnte bei allen vier Prüfstandszyklen die Grenzwerte der D4-Norm für HC , NO_x und für CO erfüllen. Weder im MOBINET-Zyklus (städtischer Verkehr mit gegenüber dem NEFZ deutlich gesteigerten Leistungsanforderungen) noch im Autobahn-Zyklus wurden auffällige Anstiege der streckenbezogenen Emissionen beobachtet. Die größten Unterschiede in den streckenbezogenen Emissionen sind beim Golf IV zwischen den beiden Kaltstartzyklen NEFZ und US-FTP-75 zu erkennen. Ursache für diesen Unterschied sind die im Kaltstart deutlich erhöhten Emissionen, die zum Teil beim NEFZ unberücksichtigt bleiben, beim US-FTP-75 aber voll zu Buche schlagen.
- Der NO_x -Grenzwert für die D4-Norm wird unter Autobahnbedingungen bei Geschwindigkeiten bis zu 160 km/h sowohl vom Mondeo als auch vom Ford Ka um einen Faktor 2 bis 3 überschritten.

- Für *CO* wurden für den Ford Ka und für den Mondeo unter betriebswarmen Bedingungen die höchsten Überschreitungen des D4-Grenzwertes gefunden. Im MOBINET-Zyklus überstiegen die *CO*-Emissionen des Mondeo die D4-Norm um den Faktor 5, im Autobahn-Zyklus lagen die streckenbezogenen Emissionen einen Faktor 4 über dem Grenzwert der D4-Norm. Die streckenbezogenen Emissionen des Ford Ka im Autobahn-Zyklus lagen nahezu um einen Faktor 20 über der D4-Norm. Dies ist ein Wert, der eher für Nicht-Kat-Benziner typisch ist.

Die Begrenzung der Stichprobe auf drei Fahrzeuge gleicher Abgasreinigungsnorm erlaubt nur eine überschlägige Bewertung der Repräsentativität des Emissionsverhaltens des MOBINET-Fahrzeugs. Dabei wurden jedenfalls keine Hinweise dafür gefunden, dass das MOBINET-Fahrzeug ein extremes Emissionsverhalten besitzt. Die Resultate der Stichprobe lassen den Schluss zu, dass die ermittelten Emissionsbasisfunktionen prinzipiell Gültigkeit für EURO-4-Fahrzeuge haben. Die aufgezeigten Emissionsminderungspotentiale aufgrund von Verkehrsverflüssigungsmaßnahmen (für Gesamt-*HC* exemplarisch dargestellt in Abbildung 28) sind grundsätzlich auf andere moderne Fahrzeuge übertragbar.

6.3 Vergleich der streckenbezogenen Emissionen für unterschiedliche Antriebskonzepte und Trendanalyse im Bereich von Dieselmotoren

Für die Abschätzung von Trends der betrachteten limitierten Schadstoffe aus dem Verkehr ist es notwendig, neben dem Emissionsverhalten des 3-Wege-Kat-Fahrzeugs auch das Emissionsverhalten anderer relevanter Antriebssysteme (Diesel mit Oxidationskatalysator, Benzin-Direkteinspritzer mit Speicherkatalysator) zu analysieren. Die Rahmenbedingungen des MOBINET-Projektes erlaubten keine on-board Untersuchungen dieser Antriebssysteme im realen Straßenverkehr. Um dennoch zumindest grobe Anhaltspunkte²⁵ über das Emissionsverhalten dieser Fahrzeugtypen zu gewinnen, wurden mit verschiedenen Fahrzeugen Rollenprüfstandsuntersuchungen durchgeführt.

²⁵ Es ist darauf hinzuweisen, dass bei einem modernen 3-Wege-Kat Fahrzeug das Emissionsverhalten zwischen Prüfstand und On-board-Messung um eine halbe Größenordnung differieren kann (vgl. Kapitel 4.6). Bei der modellmäßigen Beschreibung des Emissionsverhaltens moderner Antriebssysteme können die an Prüfständen gewonnenen Resultate keinesfalls die Ergebnisse von on-board Untersuchungen ersetzen, sondern dienen lediglich zur Einordnung ihrer Emissionsspannbreiten für verschiedene Prüfzyklen.

Nr.	Name	Motor	Hub- raum [cm³]	Leistung [kW]	Modell- jahr	Kilo- meter- stand	Abgas- limit	Herkunft
1	Ford Mondeo	Benzin	1796	85	2000	6.100	D4	FZ Jülich
2	VW Golf IV	Benzin	1984	85	2000	83.600	D4	FZ Jülich
3	Ford KA	Benzin	1299	44	2001	53.400	D4	Auto- vermietung
4	VW Polo FSI	Benzin Direkt- einspritzung	1390	63	2002	5.900	EURO4	Volkswagen AG
5	Mitsubishi GDI Space Star	Benzin Direkt- einspritzung	1834	90	2001	38.200	D3	Auto- vermietung
6	VW Golf FSI	Benzin Direkteinspritzung	1598	81	2002	13.300	EURO4	Auto- vermietung
7	VW Golf III TDI	Diesel	1896	66	1996	146.800	EURO2	privat
8	VW Golf IV TDI	Diesel	1896	85	2002	16.300	EURO3	Auto- vermietung
9	Mercedes- Benz C220 CDI	Diesel	2148	105	2002	19.600	EURO3	Auto- vermietung

Tabelle 6: Kenndaten der Testfahrzeuge

Zur Charakterisierung der Emissionsspannbreiten von Antriebskonzepten mit modernsten Abgasreinigungstechniken wurden die jeweiligen streckenbezogenen Emissionen des NEFZ-Zyklus denen des MOBINET-Zyklus gegenübergestellt. Zusätzlich wurde der Kaltstartanteil der Emissionen im NEFZ-Zyklus bestimmt²⁶. Die

²⁶ Dabei wurden im NEFZ-Zyklus die streckenbezogenen Emissionen während der ersten 190 s (Kaltstart: $1\text{ s} < t_1 < 190\text{ s}$) verglichen mit denen im Messzeitraum $195\text{ s} < t_2 < 385\text{ s}$ (Emissionen im betriebswarmen Zustand). Da beide Zeitintervalle das gleiche Streckenprofil aufweisen, lässt sich aus der Differenzbildung direkt auf den Kaltstartanteil der Emissionen rückschließen.

Anders als bei EURO-3- und EURO-4-Fahrzeugen bleibt für die Ermittlung des Emissionsverhaltens bei D-4-Fahrzeugen eine Periode von 40 s unmittelbar nach dem Start des Fahrzeugs unberücksichtigt. Beim D-4-Norm-Fahrzeuges (Golf-4 Benziner) wurde aus Gründen der Vergleichbarkeit für die Ermittlung der Kaltstartemissionen die unmittelbar nach dem Start vorhandene Leerlaufperiode (40 s) mit für die Berechnung des Kaltstartanteils herangezogen.

Addition der streckenbezogenen Emissionen aus dem MOBINET-Zyklus (Emissionen im betriebswarmen Zustand unter realitätsnahen Fahrbedingungen) und des Kaltstarts liefert zusätzliche Informationen zur Bedeutung der Kaltstartemissionen für die untersuchten Antriebskonzepte. Es wurden streckenbezogenen Emissionen von CO , HC und NO_x für folgende drei Fahrzeugkonzepte gegenübergestellt (vgl. Tabelle 6): Benzinmotor mit 3-Wege-Katalysator (GOLF IV, D-4-Norm, Nr. 2), Benzin-Direkteinspritzer mit NO_x -Speicherkatalysator (Polo FSI, EURO-4-Norm, Nr. 4), Diesel mit Oxidationskatalysator (GOLF IV TDI, EURO-3-Norm, Nr. 8).

Ein wesentliches Ziel der Prüfstandsmessungen bestand in der Identifikation von Unsicherheiten bei der Modellierung von Kfz-Emissionen von Fahrzeugen mit modernsten Abgasreinigungskonzepten. Aus dem Vergleich der in Abbildung 87 bis Abbildung 89 dargestellten streckenbezogenen Massenemissionen lassen sich mehrere Schlussfolgerungen ziehen:

GOLF IV 3-W-Kat (D4-Norm)

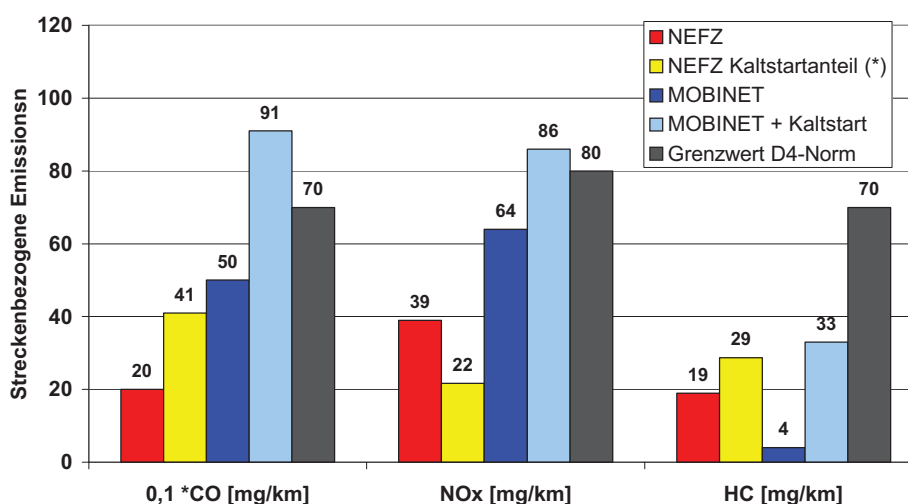


Abbildung 87: Streckenbezogene Massenemissionen für den Golf IV (D-4-Norm). Aufgetragen sind die Resultate für den NEFZ-Prüfstandszyklus und den MOBINET-Zyklus. Zur Vorgehensweise bei der Bestimmung der jeweiligen Kaltstartanteile vgl. Fußnote 71. (*) incl. Berücksichtigung der Emissionen während der ersten 40 s nach Start des Motors. Zusätzlich sind die jeweils geltenden Grenzwerte dargestellt.

Für die Bestimmung des Kaltstartanteils (KSA) wurde die Differenz der streckenbezogenen Emissionen der Zeitintervalle $1\text{ s} < t_1 < 230\text{ s}$ (Kaltstart) und $235\text{ s} < t_{21} < 425\text{ s}$ (Emissionen im betriebswarmen Zustand) + $2 \cdot (459\text{ s} < t_{22} < 479\text{ s})$ (Emissionen während einer Leerlaufperiode im betriebswarmen Zustand) gebildet: $KSA = E(t_1) - (E(t_{21}) + 2 \cdot E(t_{22}))$.

Beim Benziner mit 3-Wege-Kat (Golf IV) werden für NO_x und CO bei höheren Leistungsanforderungen im Vergleich zum NEFZ um den Faktor 1,5 bis 2 höhere streckenbezogene Emissionen beobachtet. Der Benziner mit 3-Wege-Kat besitzt von allen drei untersuchten Antriebskonzepten für HC , CO und NO_x die höchsten Kaltstartanteile. Während für NO_x und CO die Kaltstartemissionen und die mittleren streckenbezogenen Emissionen von vergleichbarer Größe sind, übersteigen die HC – Kaltstartemissionen die des MOBINET-Zyklusses um nahezu eine Größenordnung. Für eine modellmäßige Beschreibung des VOC – Ausstoßes bei 3-Wege-Kat-Fahrzeugen sind daher die genaue Kenntnis der Anzahl von Kaltstarts sowie die Häufigkeitsverteilungen der Abstellzeiten zwischen zwei Fahrten von entscheidender Bedeutung.

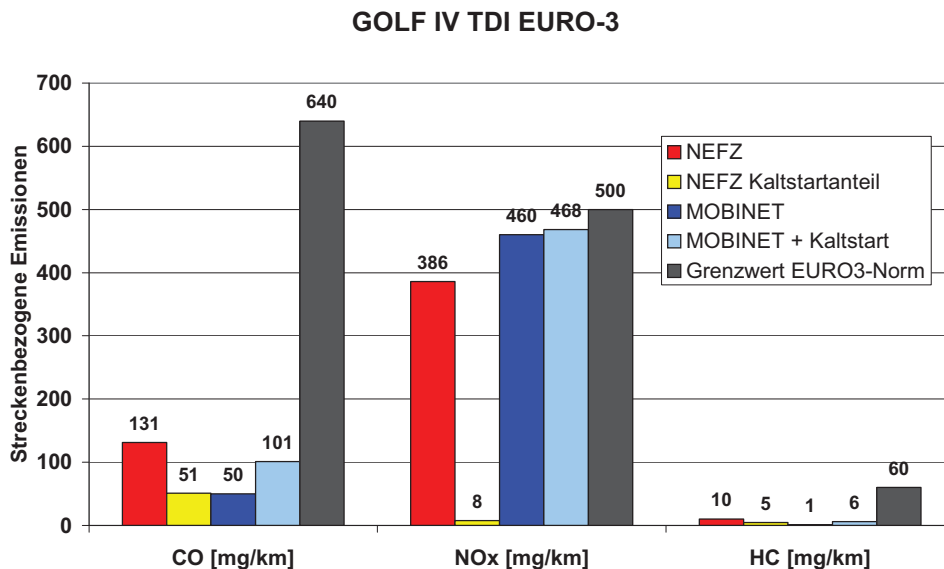


Abbildung 88: Streckenbezogene Massenemissionen für den Golf IV TDI (EURO-3-Norm). Aufgetragen sind die Resultate für den NEFZ-Prüfstandszyklus und den MOBINET-Zyklus. Zur Vorgehensweise bei der Bestimmung der Kaltstartanteile vgl. Fußnote 26. Zusätzlich sind die jeweils geltenden Grenzwerte dargestellt.

Das Diesel-Antriebskonzept mit Oxidationskatalysator (Golf IV TDI) zeigt beim Prüfstandszyklus MOBINET mit höheren Leistungsanforderungen eine moderate Erhöhung der NO_x – Emission um ca. 20 % gegenüber dem NEFZ. Beim Diesel-Pkw kann daher bei der modellmäßigen Beschreibung des Abgasausstoßes des Münchener Straßenverkehrs unter unterschiedlichen Verkehrsflussbedingungen auf eine gesonderte Betrachtung von NO_x – Kaltstartemissionen verzichtet werden. Die NO_x – Emissionen werden konzeptbedingt ($\lambda > 1$) auch durch den betriebswarmen

Oxidationskatalysator nicht spürbar verringert und liegen um ca. eine Größenordnung über denen des Benziners mit 3-Wege-Kat.

Für *HC* und *CO* liegen die streckenbezogenen Emissionen des Dieselmotors im MOBINET-Zyklus sogar unter Einschluss eines hypothetischen Kaltstartanteils deutlich niedriger als im NEFZ-Zyklus (vgl. Abbildung 88). Ursache dafür ist, dass die geringen Leistungsanforderungen im NEFZ-Zyklus offenbar nicht ausreichend sind, um den Oxidationskatalysator auf optimale Betriebstemperatur aufzuheizen. Daher werden *HC* und *CO* unter diesen Bedingungen weniger effizient umgewandelt als während des MOBINET-Zyklus.

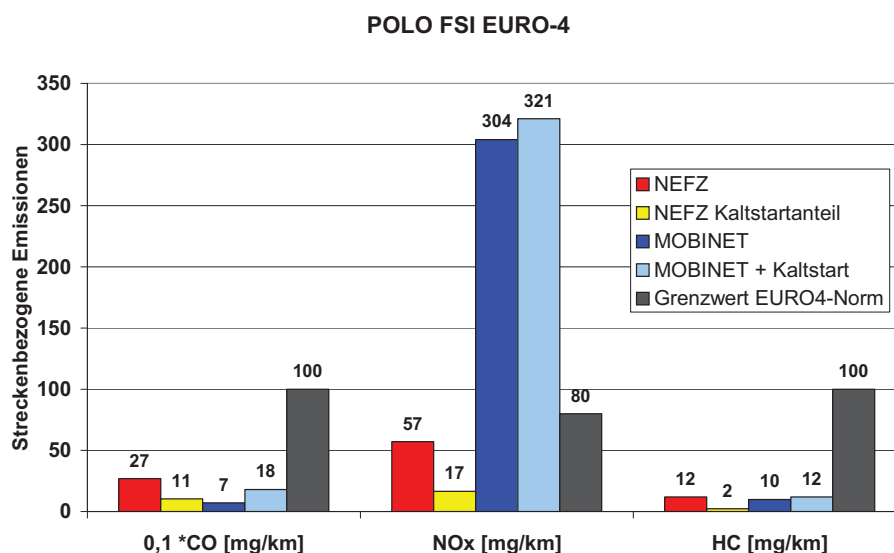


Abbildung 89: Streckenbezogene Massenemissionen für den Polo FSI (EURO-4-Norm). Aufgetragen sind die Resultate für den NEFZ-Prüfstandszyklus und den MOBINET-Zyklus. Zur Vorgehensweise bei der Bestimmung der jeweiligen Kaltstartanteile vgl. Fußnote 26. Zusätzlich sind die jeweils geltenden Grenzwerte dargestellt.

Der Benzin-Direkteinspritzer (Polo FSI) als neuestes Antriebskonzept mit NO_x -Speicherkatalysator [Glück et al. 2000] erfüllt im NEFZ-Zyklus die bisher strengste Abgasnorm (EURO-4-Zertifizierung). Der Anteil des Kaltstarts wurde sowohl für *HC* als auch *CO* und NO_x gegenüber dem der 3-Wege-Kat-Benziner deutlich reduziert (vgl. Abbildung 87 mit Abbildung 89). Erhöhte Leistungsanforderungen (MOBINET-Zyklus) wirken sich auf den Ausstoß von *HC* und *CO* nicht aus. Die entsprechenden NO_x -Emissionen erhöhen sich um mehr als einen Faktor 5 im Vergleich zum NEFZ-Zyklus und bewegen sich damit nahezu auf dem Niveau der NO_x -Emissionen von Diesel-Pkw bzw. von Benzinern mit alter EURO-2-Norm. Da

das Antriebskonzept der Benzin-Direkteinspritzung wegen des im Vergleich zu 3-Wege-Kat-Benzinern verringerten CO_2 – Ausstoßes von einigen Fahrzeugherstellern favorisiert wird, ist zu erwarten, dass der Anteil von Pkw mit Direkteinspritzung vor allem auf Kosten der Benziner mit 3-Wege-Kat zunimmt.

Wie Tabelle 6 zu entnehmen ist, wurden fast nur Fahrzeuge modernster Bauart untersucht. Einzige Ausnahme war ein VW Golf TDI (Golf III) Baujahr 1996, der zum Messzeitpunkt einem Kilometerstand von nahezu 150.000 km hatte. Dieses Fahrzeug wurde verglichen mit einem VW Golf IV TDI (Baujahr 2002) mit einem Kilometerstand, der nur gut ein Zehntel so groß ist. Beide Fahrzeuge haben das gleiche Motorkonzept und den gleichen Hubraum, allerdings hat der Golf IV TDI einen leistungsfähigeren Motor (86 kW statt 66 kW) und er ist nach EURO 3 statt nach EURO 2 eingestuft. Beide Fahrzeuge erfüllen die Anforderungen ihrer jeweiligen Abgaslimits im Zertifizierungszyklus NEFZ (Tabelle 7).

	Abgas-Limit	NEFZ	FTP-75	MOBINET	Autobahn
VW Golf III TDI EURO2					
CO [g/km]	1,00	0,62	N/A	0,30	0,17
HC [g/km]	-	0,13	N/A	0,04	0,06
NO _x [g/km]	-	0,37	N/A	0,58	0,86
NO _x + HC [g/km]	0,90	0,50	N/A	0,62	0,92
VW Golf IV TDI EURO3					
CO [g/km]	0,64	0,13	0,10	0,11	0,09
HC [g/km]	-	0,01	0,01	0,00	0,00
NO _x [g/km]	0,50	0,39	0,39	0,46	0,69
NO _x + HC [g/km]	0,56	0,40	0,40	0,46	0,69

Tabelle 7: Emissionen der Dieselfahrzeuge Golf III TDI und Golf IV TDI in den verschiedenen Fahrzyklen. Aufgrund messtechnischer Probleme konnten beim Golf III TDI im FTP-75 Zyklus keine verwertbaren Messergebnisse erzielt werden.

Folgende allgemeine Trends in der Entwicklung der Abgasemissionen lassen sich aus den Untersuchungen ableiten:

- Die CO – Emissionen wurden, in Abhängigkeit vom Fahrzyklus, um 50-80 % reduziert. Die kleinsten Emissionsminderungen ergeben sich beim Autobahn-Zyklus, bei dem die höchsten Geschwindigkeiten auftreten.

- Die HC – Emissionen wurden um eine Größenordnung auf ein sehr niedriges Niveau reduziert. Der Golf IV TDI emittiert HC fast ausschließlich während des Kaltstarts, der Teil von NEFZ und FTP-75 ist. Wenn der Motor warm ist (MOBINET und Autobahn), wird weniger als 10 mg HC pro Kilometer emittiert.
- Die NO_x – Emissionen bleiben für beide Abgasnormen auf nahezu dem gleichen Niveau. Während im NEFZ sogar ein leichter Anstieg der Emissionen auftritt²⁷, wurden die Emissionen in den anderen Zyklen um lediglich 20 % reduziert.
- Fazit: Selbst unter dem Vorbehalt, dass eine Extrapolation der hier dargestellten Resultate aufgrund der geringen Stichprobenzahl auf die zukünftige Entwicklung des Abgasverhaltens erhebliche Unsicherheiten aufweist, führen diese Beobachtungen zu der Schlussfolgerung, dass aus Sicht der Luftchemie und der Luftqualität eine geänderte Prioritätensetzung eintreten wird: Während die CO – und die HC – Emissionen in Zukunft abnehmen werden, könnten die NO_x – Emissionen tendenziell sogar steigen. Dies wird insbesondere dadurch wahrscheinlich gemacht, dass der Anteil der Dieselfahrzeuge an der Pkw-Flotte weiter steigt. Dieselfahrzeuge emittieren etwa drei- bis fünfmal so viel NO_x wie Benzinfahrzeuge gleicher EURO-Norm.

Die Untersuchung der drei Antriebskonzepte lässt erwarten, dass es in Zukunft für die limitierten Komponenten zu einer deutlichen Verlagerung in der Bedeutung kommt, wobei mit eher rückläufigen HC – und CO – Emissionen und gegenüber dem heutigen Emissionsniveau eher ansteigenden NO_x – Emissionen zu rechnen ist. Darüber hinaus wird ein gegenüber heute gesteigerter Anteil von Diesel- und Direkteinspritzer-Antriebskonzepten zu deutlichen Rückgängen der Kaltstartanteile an den Gesamtemissionen von HC und CO führen.

6.4 Notwendigkeit der Speziation von NO und NO_2 bei der Beschreibung der Stickoxidemissionen

Die Stickoxide NO und NO_2 werden im Bereich der Abgasanalytik gemäß der gesetzlichen Anforderungen als Summenwert NO_x registriert. Für eine adäquate Beschreibung der Folgewirkungen ist dies jedoch unzureichend:

NO kann auf der Zeitskala von Minuten durch die Reaktion mit Ozon ($k_{NO+O_3}(298K) = 1,9 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [Sander et al. 2003]) zu NO_2 umgewandelt werden.

²⁷ Die Fahrzyklen sind allerdings nicht vollkommen vergleichbar, da der Golf III TDI mit der 40s-Leerlaufphase des EURO-2-Tests vermessen wurde.

Abhängig von der herrschenden Ozonkonzentration beträgt die Lebensdauer von NO : $\tau_{NO} = 1/(k_{NO+O_3} \cdot O_3) \geq 30 - 300 \text{ s}$. NO_2 wird tagsüber auf der Zeitskala von Minuten durch Sonnenlicht (J_{NO_2}) aufgespalten, so dass die Lebensdauer für NO_2 : τ_{NO_2} ebenfalls bei wenigen Minuten liegt ($\tau_{NO_2} = 1/J_{NO_2} \geq 100 - 150 \text{ s}$). Das sich am Tage einstellende Leighton-Gleichgewicht (vgl. Kapitel 9.3.4) sorgt dafür, dass in Abhängigkeit davon, welche Art von Stickoxid emittiert wurde, Ozon entweder abgebaut (aus NO -Emissionen) oder erzeugt wird (aus NO_2 -Emissionen). In verkehrsreichen Gebieten sorgen starke NO -Emissionen in Quellnähe für den schnellen Aufbau von NO_2 -Mischungsverhältnissen vom Ausmaß der Ozon-Hintergrund-Mischungsverhältnisse (vgl. dazu auch die Ausführungen in Kapitel 10.1). Da die gesundheitliche Bewertung der Immissionskonzentrationen von NO und NO_2 unterschiedlich ist, ist eine getrennte Betrachtung beider Stickoxide allein aus diesem Grunde unerlässlich. Im Folgenden wird gezeigt, dass direkte NO_2 -Emissionen aus dem Straßenverkehr ebenfalls zu einer Häufung der NO_2 -Grenzwert-überschreitungen beitragen.

6.4.1 Resultate der Prüfstandsmessungen mit der MOBINET Stickoxidanalytik

Während konventionelle Ottomotoren fast ausschließlich NO emittieren ($> 99\%$, vgl. Kapitel 4.6), beträgt der Anteil des NO_2 am NO_x in Benzin-Direkteinspritzern und in Dieselmotoren zwischen ca. 10% und 60%, (vgl. Abbildung 90 und Abbildung 91). Verursacht werden die erhöhten NO_2 -Anteile am NO_x bei Magermixmotor-konzepten durch die Verwendung von Oxidationskatalysatoren, die konzeptbedingt allein den CO - und HC -Gehalt des Abgases nachhaltig verringern. Unter mageren Betriebsbedingungen (d.h. bei gegenüber dem stöchiometrischen Luft-Kraftstoff-Verhältnis von ca. 15 [kg/kg]) deutlich erhöhten Luft-Kraftstoff-Verhältnissen) ist ein Katalysator dagegen für die Verringerung der Stickoxide praktisch unwirksam. Wenn die Reaktionstemperatur niedriger als ca. 650 °C ist, wird in einem Oxidationskatalysators (Oxikat) bei magerem Betrieb immer auch NO_2 erzeugt gemäß:



Konsequenzen:

- Die aus der Luftverbrennung im Zylinder ($T > 1500\text{ °C}$) entstehenden Stickoxide liegen als NO vor. Typische Oxikat-Betriebstemperaturen liegen zwischen 250 °C und 550 °C , so dass nach dem Kat das Gleichgewicht auf der Seite von NO_2 liegt.
- Besonders hohe NO_2 –Anteile sind daher bei niedrigeren Betriebstemperaturen des Oxikat zu erwarten, wie sie bevorzugt im Teillastbereich im städtischen Verkehr auftreten.

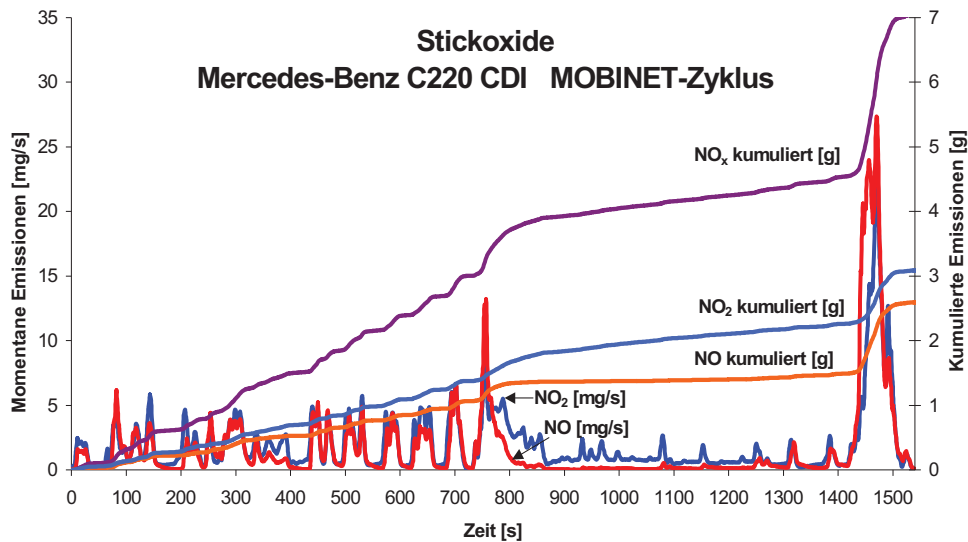


Abbildung 90: Stickoxid-Emissionen des Mercedes-Benz C220 CDI (Fahrzeug 9 in Tabelle 6) im MOBINET-Zyklus. Hinweis: Bei der Angabe der kumulierten Emissionen wird zur Berechnung von NO_x das NO in Einheiten von NO_2 bewertet.

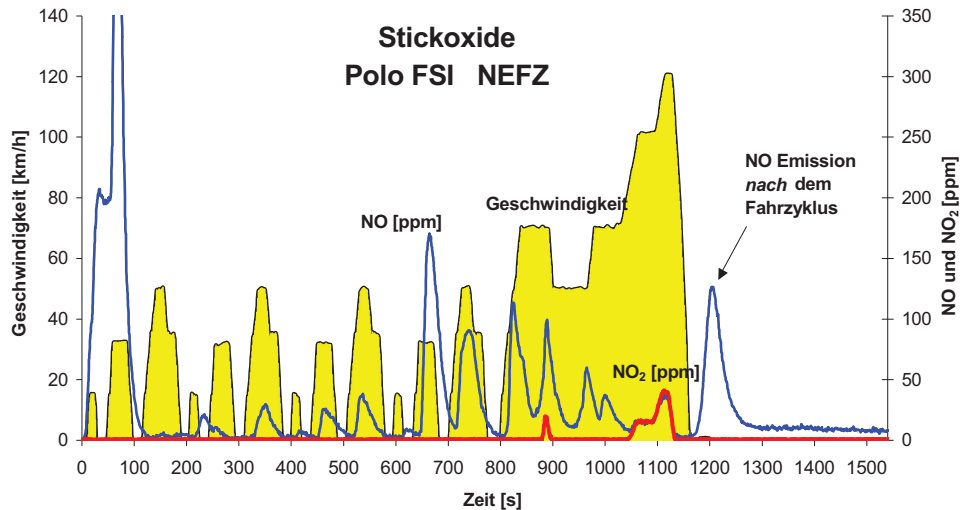
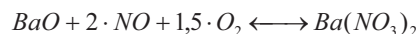


Abbildung 91: Stickoxid-Emissionen des VW Polo FSI im NEFZ.

Auffällig an den NO -Emissionen des Polo FSI (Abbildung 91) ist die schlechte Reproduzierbarkeit der Emissionen im repetitiven Teil des Fahrzyklusses: Wie der gelben Fahrkurve zu entnehmen ist, wird ein dreiteiliges Fahrprogramm von knapp 200 Sekunden Länge insgesamt viermal absolviert. Erwartungsgemäß sinken die Emissionen nach dem Kaltstart (0-200 s) zunächst ab (200-400 s). Sie bleiben bei der nächsten Wiederholung (400-600 s) auf etwa gleicher Höhe und steigen dann jedoch wieder stark an (600-800 s). Dies ist ein völlig ungewöhnliches Emissionsverhalten.²⁸

Erwähnenswert ist außerdem die Emission von NO beim NEFZ nach dem Fahrzyklus bei abgestelltem Motor. Dieses Fahrzeug ist mit einem NO_x -Speicherkatalysator ausgestattet, dessen Speichereigenschaft auf der reversiblen Reaktion von NO mit Bariumoxid beruht:



²⁸ Bei Fahrzeugen mit FSI-Motoren wurden noch weitere nicht-limitierte Abgaskomponenten wie Ammoniak (NH_3) und Lachgas (N_2O) in beträchtlichen Mengen gemessen. Siehe dazu die Kapitel 7.1 und 7.2.

Es ist zu folgern, dass nach dem Fahrzyklus die Rückreaktion stattgefunden hat, die zur beobachteten Emission von NO geführt hat²⁹. Andere Abgaskomponenten wurden während dieser Zeit nicht emittiert.

6.4.2 Luftchemische Konsequenzen

Steigende Anteile von NO_2 am NO_x führen zu verschiedenen Effekten:

- Lufthygienische Gründe haben die Europäische Union dazu veranlasst, für Ballungsgebiete einen Immissionsgrenzwert für NO_2 von $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ab dem Jahre 2010 (Grenzwert für das NO_2 – Jahresmittel) festzulegen. Der Festlegung eines Grenzwertes für NO_2 gründet sich auf epidemiologische Studien z. B. [Gauderman et al. 2004]), in der bei Jugendlichen eine Erhöhung der NO_2 – Exposition (Langzeitstudie, Dauer: 8 Jahre) eine signifikante Abnahme der Lungenfunktion (FEV1-Wert) beobachtet wurde.
- Ozon, das mit ländlicher Hintergrundluft in die Städte transportiert wird, kann dort aufgrund der kleineren NO – Menge weniger effektiv abgebaut werden. Dies ist gleichbedeutend mit ansteigenden Ozonkonzentrationen in den Städten und entspricht den Beobachtungen des Umweltbundesamtes in den letzten Jahren. Es ist sehr wohl denkbar, dass erhöhte NO_2 – Anteile am NO_x die Einhaltung des zukünftigen EU-weiten Grenzwertes für Ozon (Jahresmittel ≤ 60 ppb) verhindern werden³⁰.

²⁹ Es ist darauf hinzuweisen, dass Emissionen nach dem Ende des NEFZ-Zyklus bei der Zertifizierung eines neuen Fahrzeugtyps unberücksichtigt bleiben.

³⁰ Für die Zukunft sind weitere Anstiege des NO_2 – Anteils an den verkehrsbedingten NO_x – Emissionen zu erwarten (Anteil der verkehrsbedingten NO_x – Emissionen am Gesamt – NO_x – Ausstoß in Deutschland beträgt auch im Jahre 2006 44 % [Umweltbundesamt 2008]). Im Zusammenhang mit der Reduzierung des Partikelaustrittes bei Diesel-Fahrzeugen kommen inzwischen branchenweit Partikelfiltersysteme zum Einsatz, die als Oxidationsmittel NO_2 zur Absenkung der Filter-Abbrandtemperatur verwenden.

Für den Bereich der Nutzfahrzeuge ist bereits seit einigen Jahren ein kontinuierlich regenerierbares Partikelfiltersystem kommerziell verfügbar (CRT-System, Johnson-Matthey), welches auf der Absenkung der Abbrandtemperatur im Filter durch Verwendung von NO_2 als Oxidationsmittel beruht. Voraussetzung für den effizienten Betrieb eines solchen Systems ist eine möglichst hohe Umwandlungsrate des NO in NO_2 mittels Oxidationskatalysator mit entsprechenden Konsequenzen für den NO_2 – Ausstoß. Die deutschen Fahrzeughersteller

- Salpetrige Säure (*HONO*) wird vor allem in heterogener Reaktion auf Oberflächen in Gegenwart von Wasser und NO_2 gebildet. Zusätzlich wird *HONO* direkt von Dieselfahrzeugen emittiert [Kurtenbach et al. 2001]. *HONO* ist eine Quelle des tagsüber wichtigsten Radikals, dem Hydroxylradikal *OH*, das Initiator einer Vielzahl von photochemischen Prozessen ist.



- Sowohl steigende Ozonkonzentrationen als auch steigende *HONO*-Konzentrationen führen zu höheren *OH*-Konzentrationen und zu einem schnelleren Umsatz der Vorläufersubstanzen schon in der Nähe der Quellen. Dies führt dort zu gegenüber heute erhöhten Konzentrationen von gesundheitsschädlichen Oxidationsprodukten (z. B. Fomaldehyd und höhere Aldehyde, Peroxiacetylnitrate) im Verlauf der photochemischen Abbaus der Vorläufersubstanzen.

Fazit: Die gesonderte Messung von *NO* und NO_2 , wie sie sowohl on-board bei den Testfahrten in München als auch bei den Prüfstandsfahrten durchgeführt wurden, ist aus luftchemischer und lufthygienischer Sicht dringend geboten. Dies sollte dann auch Konsequenzen auf die gesetzlichen Bestimmungen zum Zertifizierungsverfahren haben. Neue Antriebs- und Abgasreinigungskonzepte können, wie beim Polo FSI gezeigt, zu unerwarteten Effekten mit bedeutsamen Auswirkungen auf die Luftqualität führen, die ebenfalls detaillierter beobachtet werden müssen.

favorisieren bei der anstehenden Einführung von Partikelfiltern im Diesel-Pkw-Bereich den Einsatz gleichartiger Techniken gegenüber der Absenkung der Abbrandtemperatur mittels zugemischter Oxidationsmittel, wie sie z. B. der PSA-Konzern einsetzt. Einen Überblick mit Stand 2003 liefert [Umweltbundesamt 2003].

6.5 Zusammenfassung

- Aktuelle Emissionsberechnungsmodelle messen im Hinblick auf NMVOC der Verwendung von Lösemitteln deutlich größere Bedeutung als dem Verkehr bei. Bei einer Reihe experimenteller Studien wurden die gemessenen urbanen Immissionskonzentrationen mittels chemischer Massenbilanz-Untersuchung den Quellen Verkehr, Lösemittel und Industrie/Verbrennung zugeordnet. Übereinstimmend wurde dabei die größte Bedeutung für die Verkehrsemissionen und die geringste Bedeutung bei den Lösemittlemissionen gefunden. Es besteht somit Anpassungsbedarf bei den derzeit verwendeten Emissionsberechnungsmodellen.
- Drei Pkw, die der gleichen Abgasnorm entsprechen, wurden in vier verschiedenen Fahrzyklen am Rollenprüfstand vermessen. Während alle Fahrzeuge die geforderten Grenzwerte im Zertifizierungszyklus NEFZ einhielten, gab es bei den anderen Zyklen zum Teil deutliche Abweichungen: Ein Fahrzeug (Golf IV) hielt in allen vier Fahrzyklen und für alle regulierten Abgaskomponenten die D4-Norm ein. Für die anderen Fahrzeuge (Ford Mondeo und Ford Ka) galt dies nur für die NMVOC-Emissionen. Bei NO_x lagen die Emissionen bis zu dreimal über dem D4-Grenzwert (Ford Mondeo, FTP-75) und bei NMVOC bis zu zwanzigmal über dem D4-Grenzwert (Ford Ka, Autobahn-Zyklus).
- Es wurde gezeigt, dass das Emissionsverhalten des MOBINET-Fahrzeugs sich im Rahmen des typischer Emissionsspektrums von moderner Fahrzeuge (EURO-3 bzw. D4-/EURO-4 bewegt. Am Beispiel des MOBINET-Fahrzeugs wurde gezeigt, dass Verkehrsverfügungsmaßnahmen mit im Mittel höherer Geschwindigkeit zu Emissionsminderungen führten. Es ist naheliegend, dass dieses Verhalten sich auf das Emissionsverhalten moderner Fahrzeugtypen übertragen lässt.
- Die Untersuchung von neun Pkws im NEFZ- und im MOBINET-Zyklus erlaubt Aussagen zum Emissionsverhalten von Fahrzeugen mit unterschiedlichen Antriebskonzepten in verschiedenen anspruchsvollen Fahrzyklen sowie über den Einfluss der Kaltstarts. Wesentliches Ergebnis bei Pkws mit Dieselmotor ist die höhere Effizienz des Oxidations-Katalysators im anspruchsvolleren Fahrzyklus, welche sich in verringerten Emissionen von NMVOC und CO äußert. Beim relativ anspruchslosen NEFZ-Zyklus erreicht der Oxidationskatalysator offensichtlich nicht die optimale Betriebstemperatur. Bei Ottomotoren mit 3-Wege-Katalysator ist der Kaltstartanteil der Abgasemissionen erheblich höher als der der Dieselfahrzeuge. Das größte Reduzierungspotential infolge

verkürzter Kaltstartemissionen bei den Ottomotoren haben dabei die Kohlenwasserstoffe und CO , während Stickoxide vergleichsweise moderate Abgasabsenkungen aufweisen. Hier ist die Kenntnis der Zahl der Kaltstarts für eine Emissionsmodellierung von entscheidender Bedeutung. Bei Pkws mit Benzin-Direkteinspritzern ist der NO_x -Ausstoß im anspruchsvolleren MOBINET-Zyklus fünfmal so hoch wie im NEFZ und erreicht damit das Niveau eines Diesel-Motors. Falls in Zukunft im Segment der Ottomotoren die Zahl der Benzin-Direkteinspritzer im Vergleich zu den konventionellen Systemen deutlich ansteigt, dürfte dies zu einer Erhöhung der NO_x -Emissionen führen. Dieses Verhalten stärkt den Trend zu steigenden NO_x -Emissionen, der bereits aufgrund des zunehmenden Anteils von Diesel-Pkws an der zukünftigen Flottenzusammensetzung zu erwarten ist.

- Auch der Vergleich eines älteren Golf TDI mit einem neueren Golf TDI deutet darauf hin, dass in Zukunft den Stickoxid-Emissionen aus lufthygienischer und luftchemischer Sicht die größte Bedeutung zukommt. Während sich die Emissionen von CO und NMVOC vom alten zum neueren Fahrzeug um 50 % – 90 % reduzieren, bleiben die NO_x -Emissionen annähernd konstant.
- Stickoxide werden bei der Zertifizierung als Summenwert NO_x angegeben. Während NO_x bei konventionellen Ottomotoren fast ausschließlich aus NO besteht, emittieren Dieselmotoren und Benzin-Direkteinspritzer 10 % – 60 % des NO_x als NO_2 . Eine getrennte Darstellung der Emissionen beider Stickoxidkomponenten ist unerlässlich, da dies unter luftchemischen und lufthygienischen Aspekten von Belang ist.
- Beim Polo FSI (Benzin-Direkteinspritzer) wurden NO -Emissionen nach dem NEFZ bei abgeschaltetem Motor beobachtet. Die Stickoxide wurden beim Abkühlen des Speicherkatalysators emittiert und werden im Zertifizierungsverfahren nicht berücksichtigt.

7 Emissionen nicht-reglementierter Abgaskomponenten: Aldehyde, Ammoniak und Distickstoffoxid

Mit dem FTIR-Spektrometer des RWTÜV Essen wurden neben den bislang beschriebenen Substanzen auch noch weitere Spezies analysiert. Sie zählen zu den nicht reglementierten Abgaskomponenten und stehen auch in der Fachöffentlichkeit nur selten im Zentrum des Interesses. Sie sind aber von atmosphärenchemischer Bedeutung und im Abgas in nicht zu vernachlässigender Menge enthalten. Daher scheinen ein breiter angelegtes Monitoring dieser Verbindungen und zukünftig auch eine Reglementierung des Ausstoßes geboten.

7.1 Aldehyde

Aldehyde gehören zu den flüchtigen Kohlenwasserstoffen (*VOC*, volatile organic compounds, oft auch NMVOC, non methane volatile organic compounds). Die einfachsten Vertreter sind Formaldehyd ($HCHO$) und Acetaldehyd (CH_3CHO). Unter troposphärenchemischem Blickwinkel sind Aldehyde wichtige Zwischenprodukte beim photochemischen Abbau von Kohlenwasserstoffen. Sie werden aber auch direkt in die Atmosphäre eingetragen. Neben der Verbrennung von Biomasse (Formaldehyd) und biologischen Quellen (Acetaldehyd) sind auch anthropogene Quellen von Bedeutung. In belasteten Gebieten ist die wichtigste direkte Quelle dabei der Verkehr mit einem gemittelten Anteil von etwa 3 % Formaldehyd am emittierten NO_x [Klemp et al. 2002]. In der Troposphäre werden Aldehyde durch Reaktion mit OH -Radikalen abgebaut. Im Gegensatz zu den meisten Kohlenwasserstoffen sind Aldehyde außerdem durch Photolyse abbaubar. Insgesamt ist die troposphärische Lebensdauer relativ kurz (einige Stunden). Abbildung 92 zeigt die Emissionen von Acetaldehyd im Vergleich zu denen von Methan, gemessen am Prüfstand des RWTÜV Essen³¹ mit FTIR-Spektroskopie. Wie dem Vergleich mit dem Fahrtverlauf zu entnehmen ist, wird Acetaldehyd im Unterschied zu Methan, das hier stellvertretend für die Kohlenwasserstoffe ausgewählt ist, auch außerhalb von Beschleunigungsphasen in deutlicher Menge emittiert.

³¹ Die Autoren danken dem RWTÜV Essen (heute TÜV Nord) für die Bereitstellung eines SESAM-FT-IR Systems im Rahmen der MOBINET Prüfstandsmessungen.

Ford Mondeo D4-Norm MOBINET - Zyklus 05.03.2002

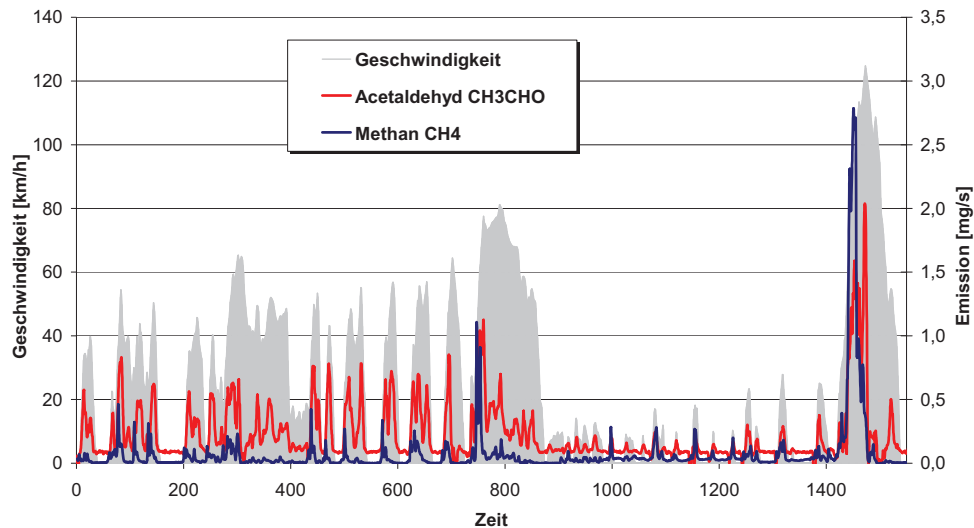


Abbildung 92: Emission von Acetaldehyd und Methan des Ford Mondeo im MOBINET-Zyklus. (Resultate von FTIR-Messungen mit dem SESAM-System des RWTÜV Essen).

Es fällt auf, dass für mittlere Geschwindigkeitsbereiche von etwa 40 – 60 km/h um den Faktor 2 – 5 erhöhte Acetaldehyd/Methan-Verhältnisse auftreten. Für dieses Verhalten lassen sich prinzipiell drei verschiedene denkbare Ursachen anführen:

- a) Die Reinigungswirkung des 3-Wege-Katalysators für Acetaldehyd ist in diesem Geschwindigkeitsbereich geringer als die für Methan.
- b) Der Motor besitzt in diesem Geschwindigkeitsbereich einen stark erhöhtes Acetaldehyd/Methan-Emissionsverhältnis, welches sich auch teilweise in der gereinigten Abgasmatrix widerspiegelt.
- c) Unter bestimmten Betriebsbedingungen wird Acetaldehyd im Verlauf der teilweise unvollständigen Kohlenwasserstoffoxidation auf dem Katalysatormaterial erzeugt, so dass auf diese Wege erhöhte Acetaldehyd/Methan-Emissionsverhältnisse entstehen.

Hypothese a) und b) kommen als Erklärung nicht in Betracht, da der gesamte MOBINET-Zyklus unter betriebswarmen Bedingungen bei funktionierendem 3-Wege-Katalysator stattfindet. Es ist seit langem bekannt, dass die Reinigungseffizienz eines 3-Wege-Katalysators für Aldehyde und Olefine wesentlich höher ist als für Alkane und Aromaten (vgl. dazu auch Abbildung 11 und Abbildung 12). In der Tat gibt es Berichte in der Literatur [Bruehlmann et al. 2005], bei denen anhand des Vergleichs von Vor-Kat-Messungen und Nach-Kat-Messungen unter speziellen Betriebs-

bedingungen die Katalysator-induzierte Produktion von VOCs beobachtet wurde. Die Aufklärung der genauen Ursachen bleibt allerdings einer detaillierten Untersuchung überlassen.

7.2 Ammoniak

Die atmosphärenchemische Bedeutung von Ammoniak (NH_3) besteht in seinem Aerosol-Bildungspotential: NH_3 ist der einzige alkalische Bestandteil der Atmosphäre von mengenmäßiger Bedeutung; wichtigste Reaktion ist daher die Neutralisationsreaktion mit atmosphärischen Säuren wie Schwefelsäure (H_2SO_4), Salpetersäure (HNO_3) und Salzsäure (HCl) unter Bildung von Ammoniumsulfat ($(NH_4)_2SO_4$), Ammoniumnitrat (NH_4NO_3) bzw. Ammoniumchlorid (NH_4Cl). Die auf diesem Weg gebildeten Partikel sind infolge ihrer Größenverteilung besonders effektiv in der Lage, die Solarstrahlung zu streuen. Dies vermindert die Oxidationskapazität der Atmosphäre, da durch verminderte Radikalproduktion die anthropogen oder biogen eingetragenen Spurengase langsamer abgebaut werden.

Ein für die globale Bedeutung möglicherweise weitaus entscheidendere Bedeutung der Aerosole liegt in ihrer Klimawirkung. Das Ausmaß des durch Aerosole erzeugten globalen Kühleffektes ist derzeit Gegenstand intensiver Forschung [Chin et al. 2009]. Überdies ist bekannt [WHO 2005], dass Aerosole als Bestandteil unserer Atemluft bei erhöhter Konzentration zum verstärkten Auftreten von Atemwegs- und Herz-Kreislaufkrankungen führt.

In der Vergangenheit waren wesentliche Quellen von Ammoniak Nutztiere und landwirtschaftliche Prozesse (Stickstoffdüngung, Gülleverwertung) sowie bakterielle Produktion. Der jährliche Gesamteintrag wird mit $5 \cdot 10^7$ Tonnen Stickstoff abgeschätzt und ist damit etwa gleich groß wie der atmosphärische Stickstoffeintrag durch NO_x [Asman 2003]. Jeweils ca. 40 % gehen auf Nutztiere und auf sonstige anthropogene Quellen zurück, nur 20 % haben natürliche Ursachen. Seit der Einführung von Katalysatoren ist durch die Abgasemissionen moderner Kraftfahrzeuge eine weitere wesentliche NH_3 -Quelle entstanden. Messungen mit einem Fourier-Transform-Infrarotspektrometer (FTIR) haben gezeigt, dass bei Otto-Motoren mit Benzin-Direkteinspritzung und Speicherkatalysator weitaus höhere NH_3 -Emissionen auftreten als bei den herkömmlichen Saugrohr-Einspritzern. Auch Diesel-Motoren zeigen je nach Betriebsbedingung hohe NH_3 -Emissionen.

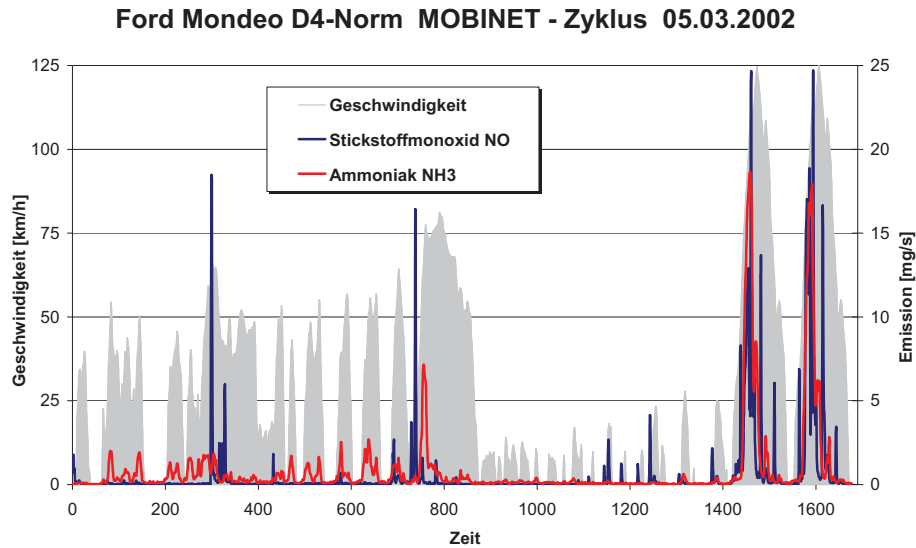


Abbildung 93: Emission von Ammoniak und Stickstoffmonoxid des Ford Mondeo im MOBINET-Zyklus.

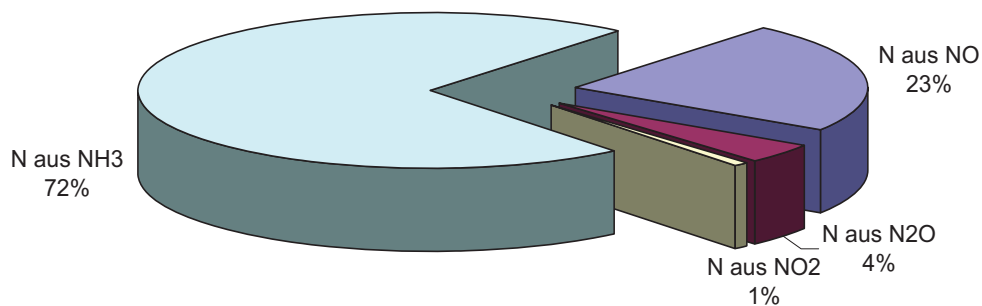


Abbildung 94: Speziation der Stickstoff-Emissionen (ohne N_2) des Ford Mondeo im MOBINET-Zyklus.

Abbildung 93 zeigt die Emissionen von Ammoniak im Vergleich zu denen von Stickstoffmonoxid, gemessen am Prüfstand des RWTÜV Essen mit FT-IR. Das Emissionsmuster ist zwar geprägt durch einige kurze Fahrabschnitte mit sehr hohen Stickoxidemissionen. In den meisten Fahrabschnitten wird dagegen deutlich mehr Ammoniak emittiert. Abbildung 94 vergleicht alle Stickstoff-Emissionen während dieser Prüfstandsfahrt. Neben sehr geringen NO_2 – und N_2O – Emissionen stammt

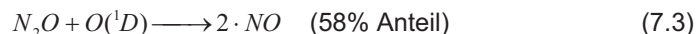
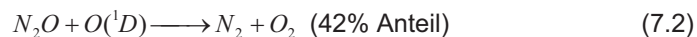
knapp ein Viertel des emittierten Stickstoffs aus NO , aber 72 % wird in Form von Ammoniak abgegeben.

7.3 Distickstoffoxid (Lachgas)

Distickstoffoxid (N_2O) ist der Troposphäre aufgrund seiner Inertheit nicht an photochemischen Prozessen beteiligt. Nach dem Transport von der Troposphäre in die Stratosphäre wird es dort durch die kurzwellige Strahlung zu ca. 90% photolytisch zu molekularem Stickstoff und Singulett-D Sauerstoffatomen gespalten [Seinfeld und Pandis 1997]:



N_2O wird wiederum durch die erzeugten $O(^1D)$ – Atome³² abgebaut.



Die Reaktion (7.3), welche zu Stickstoffoxid NO führt, ist die bedeutendste NO_x – Quelle in der Stratosphäre und hat somit indirekt entscheidende Bedeutung für den stratosphärischen Ozonabbau.

Darüber hinaus ist N_2O wegen seiner starken Absorptionsbanden im infraroten Spektralbereich in erheblichem Maße an der globalen Erwärmung aufgrund des Treibhauseffekts beteiligt. Nach Wasserdampf, Kohlendioxid, Ozon und Methan ist N_2O noch vor allen chlorierten und fluorierten Substanzen die Verbindung mit der fünftgrößten relativen Bedeutung für das Klima [Ramanathan et al. 1987].

Abbildung 95 zeigt die Emissionen von Distickstoffoxid durch den Polo FSI im Vergleich zu denen von Stickstoffmonoxid, gemessen am Prüfstand des RWTÜV Essen mit FTIR. In diesem Kaltstartzyklus wird zu Beginn sehr viel NO emittiert. Im weiteren Verlauf der Prüfstandsfahrt dominieren die Emissionen von N_2O aber über diejenigen von NO . Während des Kaltstarts (0-200 Sekunden) wird vierzehn Mal

³² Des sind Sauerstoffatome in einem elektronisch angeregten Zustand ($O(^1D)$), deren Lebensdauer durch strahlende Desaktivierung infolge Spinverbot wesentlich erhöht ist, so dass die Prozesse (7.2) und (7.3) mit hoher Effizienz ablaufen können.

soviel NO wie N_2O emittiert. Anschließend wird dagegen mehr als doppelt soviel N_2O wie NO emittiert.

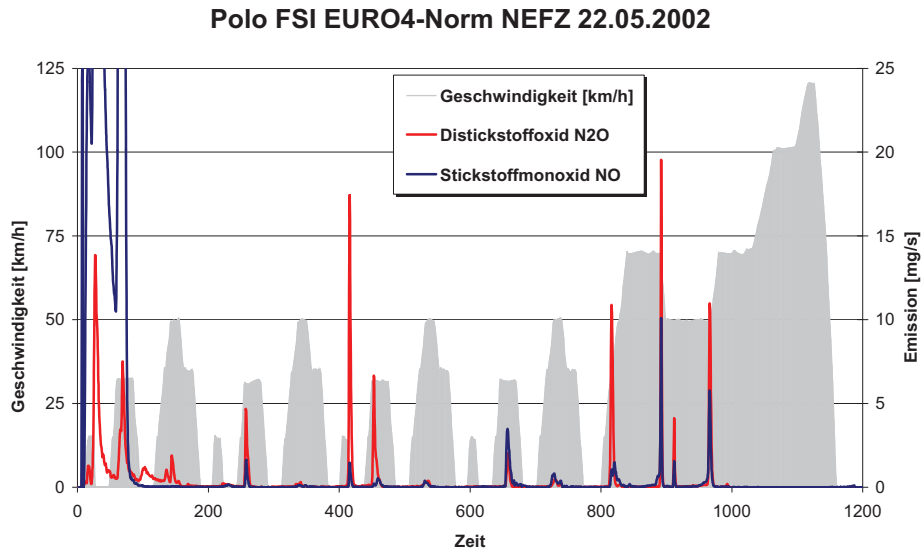


Abbildung 95: Emission von Distickstoffoxid und Stickstoffmonoxid des Polo FSI NEFZ-Zyklus.

7.4 Zusammenfassung

- Einige nicht reglementierte Abgaskomponenten haben atmosphärenchemische Bedeutung und sind im Abgas in Mengen enthalten, die denen der geregelten Komponenten entsprechen. Ein breiter angelegtes Monitoring und ggf. eine Reglementierung dieser Komponenten erscheinen angebracht.
- Aldehyde werden sowohl direkt emittiert als auch photochemisch im Verlauf der Kohlenwasserstoffoxidation produziert.
- Eine wesentliche Quelle direkter Aldehydemissionen ist der Straßenverkehr. Es konnte gezeigt werden, dass Acetaldehyd in größerer Menge als Methan emittiert wird, und zwar auch außerhalb von Beschleunigungsphasen.
- Ammoniak ist wichtigster alkalischer Bestandteil der Atmosphäre. Als solcher reagiert er mit Säuren unter Salz- und Partikelbildung. Prüfstandsmessungen ergaben Ammoniakemissionen, die die NO_x -Emissionen deutlich überstiegen.
- Distickstoffoxid (N_2O) hat große Klimarelevanz. In betriebswarmen Zustand wurden beim Polo FSI deutlich mehr N_2O als NO_x emittiert.

Teil 2

Luftchemische Bewertungen

8 Luftchemische Folgewirkungen unterschiedlicher Emissionsmixe

In den letzten Jahrzehnten kommt es in den Ballungsgebieten der hoch industrialisierten Länder, aber auch in den Metropolen der Schwellenländer, zur verstärkten Ausbildung so genannter Sommersmogepisoden. Die Konzentration von Ozon als Hauptbestandteil des photochemischen Smogs steigt in diesen Perioden auf bis zu mehrere $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ an, gegenüber den mittleren atmosphärischen Hintergrundkonzentrationen von circa $60 - 70 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Umrechnungsfaktor in ein Mischungsverhältnis (ppb): $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ Ozon := $0,51$ ppb). Die damit einhergehenden gesundheitlichen Beeinträchtigungen veranlassten zahlreiche Länder zur Einführung von Grenzwerten für Ozon als Schüsselsubstanz des photochemischen Smogs.

Mit der Einführung effizienter Abgasreinigungssysteme konnte der in den Industriestaaten seit Beginn der Massenmotorisierung beobachtete Anstieg der sommerlichen Spitzenkonzentrationen gestoppt werden. Wenn auch die Ausbildung und das Ausmaß derartiger Smogepisoden ganz erheblich durch die regionalen meteorologischen Bedingungen beeinflusst werden, lassen sich doch einige Gemeinsamkeiten formulieren [Seinfeld und Pandis 1997, Ehhalt 1998, Brasseur et al. 1999, Warneck 2000, Ehhalt und Wahner 2003].

Troposphärisches Ozon wird durch photochemischen Abbau von Kohlenwasserstoffen gebildet. Als Hauptoxidationsmittel fungiert das OH -Radikal, wobei die Kohlenwasserstoffoxidation in vielen Schritten über teilweise hochreaktive Zwischenprodukte bis hin zum CO_2 erfolgt. Die Stickoxide spielen dabei die Rolle des Katalysators, bei deren andauernder Umwandlung ineinander Ozon produziert wird, ohne sich in erster Näherung selbst zu verbrauchen. Kohlenwasserstoffe hingegen fungieren in diesem Bild als „Brennstoff“ der Ozonbildung.

Die dabei auftretende Ozonproduktion ist hochgradig nichtlinear und wird durch verschiedene Faktoren gesteuert:

- Intensität der solaren Strahlung im relevanten Spektralbereich.
- Emissionsquellstärken der Kohlenwasserstoffe und Stickoxide und Transformation ihrer Emissionskonzentrationen über meteorologische Prozesse in Immissionskonzentrationen.
- Immissionsverhältnis von Kohlenwasserstoffen und Stickoxiden.
- Zusammensetzung des emittierten Kohlenwasserstoff-Mixes.

8.1 Bewertungsmaßstäbe für Kohlenwasserstoff-Mixe

Substanz	k_{OH}	Lebensdauer	k_{O_3}	Lebensdauer
	cm ³ / Molec. * s	τ_{OH} / h für [OH] = 5 * 10 ⁶ cm ⁻³	cm ³ / Molec. * s	τ_{O_3} / h für [O ₃] = 1,5 * 10 ¹² cm ⁻³
Ethen	8,1E-12	6,9	7,2E-19	260
Acetylen	6,7E-13	83	1,0E-20	18520
Ethan	1,8E-13	304	1,3E-23	> 10 ⁷
Propen	2,9E-11	1,9	5,7E-18	33
Propan	9,3E-13	60	6,9E-24	> 10 ⁷
Propin	6,1E-12	9,1	--	--
Acetaldehyd	1,7E-11	3,3	3,4E-20	5400
2-Methylpropan	2,0E-12	28	2,0E-23	> 10 ⁷
Methanol	9,1E-13	61	--	--
1-Buten / i-Buten	3,1E-11	1,8	6,0E-18	31,02
n-Butan	2,1E-12	26	9,9E-24	> 10 ⁷
trans-2-Buten	7,6E-11	0,7	1,4E-16	1,3
cis-2-Buten	6,5E-11	0,9	9,3E-17	2,0
3-Methyl-1-buten	3,7E-11	1,5	1,1E-17	16,84
2-Methylbutan	3,7E-12	15	--	--
Aceton	2,0E-13	280	--	--
1-Penten	3,7E-11	1,5	1,0E-17	18,5
2-Propanol	5,1E-12	11	--	--
2-Methyl-1-buten	6,1E-11	0,9	1,6E-17	11,6
n-Pentan	3,6E-12	15,5	--	--
Isopren	1,1E-10	0,5	7,1E-18	26
trans-2-Penten	6,7E-11	0,8	1,6E-16	1,2
cis-2-Penten	6,5E-11	0,9	1,6E-16	1,2
Propanal	2,0E-11	2,8	--	--
2-Methyl-2-buten	9,9E-11	0,6	3,1E-16	0,6
2,2-Dimethylbutan	1,8E-12	30	--	--
1-Propanol	5,6E-12	10	--	--
Cyclopenten	6,7E-11	0,8	6,6E-16	0,28
Metacrolein	3,4E-11	1,6	1,0E-18	--
Cyclopentan	5,3E-12	10,5	--	--
2-Methylpentan	5,3E-12	10,5	--	--
Methylvinylketon	2,0E-11	2,8	4,8E-18	39
Butanal	2,5E-11	2,2	--	--
1-Hexen	3,7E-11	1,5	1,1E-17	16,8
3-Methylpentan	5,4E-12	10,3	--	--
2-Methyl-1-Penten	6,3E-11	0,9	1,7E-17	10,9
n-Hexan	5,2E-12	10,9	--	--
trans-2-Hexen	6,6E-11	0,8	--	--
cis-2-Hexen	6,2E-11	0,9	--	--
Methylcyclopentan	6,8E-12	8,2	--	--
2,4-Dimethylpentan	5,1E-12	10,9	--	--
Methylcyclopenten	7,2E-11	0,8	6,6E-16	0,28
Benzol	1,2E-12	48,3	1,7E-22	> 10 ⁷
1-Butanol	3,3E-12	17	--	--
Cyclohexan	6,7E-12	8,3	--	--
2-Methylhexan	6,9E-12	8,1	--	--
2,3-Dimethylpentan	6,1E-12	9,1	--	--

Substanz	k_{OH} cm ³ / (Molec. s)	Lebensdauer τ_{OH} / h für [OH] = $1 \cdot 10^6$ cm ⁻³	k_{O_3} cm ³ / (Molec. s)	Lebensdauer τ_{O_3} / h für [O ₃] = $1,5 \cdot 10^{12}$ cm ⁻³
3-Methylhexan	7,2E-12	7,8	--	--
Pentanal	3,0E-11	1,9	--	--
Cyclohexen	6,7E-11	0,8	7,4E-17	2,52
1,3-Dimethylcyclopentan(cis)	8,1E-12	6,9	--	--
1-Hepten	4,0E-11	1,4	1,7E-17	10,7
1,2,4-Trimethylpentan	3,7E-12	15,2	--	--
Heptan	6,8E-12	8,1	--	--
2,3-Dimethyl-2-penten	1,1E-10	0,5	--	--
Octen	3,8E-11	1,5	1,3E-17	14,81
Methylcyclohexan	1,0E-11	5,4	--	--
2,3,4-Trimethylpentan	7,1E-12	7,8	--	--
Toluol	6,2E-12	8,9	3,9E-22	> 10 ⁷
2-Methylheptan	8,3E-12	6,7	--	--
4-Methylheptan	8,6E-12	6,5	--	--
3-Methylheptan	8,6E-12	6,5	--	--
Hexanal	3,3E-11	1,7	--	--
n-Octan	8,2E-12	6,8	--	--
Ethylbenzol	7,0E-12	7,9	--	--
m/p-Xylol	1,9E-11	2,8	1,1E-21	168000
Heptanal	3,7E-11	1,5	--	--
Styrol	5,8E-11	0,9	1,7E-17	10,9
1-Nonen	3,8E-11	1,5	--	--
o-Xylol	1,4E-11	4,1	1,7E-21	108000
n-Nonan	9,6E-12	5,8	--	--
i-Propylbenzol	6,3E-12	8,8	--	--
alpha-Pinen	5,6E-11	1,0	8,1E-17	2,3
n-Propylbenzol	5,8E-12	9,6	--	--
m-Ethyltoluol	1,9E-11	3,0	--	--
p-Ethyltoluol	1,18E-11	4,7	--	--
1,3,5-Trimethylbenzol	5,7E-11	1,0	2,9E-21	64000
Sabinen	1,2E-10	0,5	8,1E-17	2,3
o-Ethyltoluol	1,2E-11	4,7	--	--
Octanal	4,1E-11	1,4	--	--
beta-Pinen	8,2E-11	0,7	1,5E-17	12,3
1,2,4-Trimethylbenzol	1,9E-11	3,0	1,3E-21	142000
n-Decan	1,1E-11	5,2	--	--
1,2,3-Trimethylbenzol	3,3E-11	1,7	1,6E-21	115000
Limonen	1,7E-10	0,3	2,0E-16	0,9
Camphen	5,3E-11	1,1	9,0E-19	210
Indan	9,2E-12	6,1	--	--
1,3-Diethylbenzol	1,2E-11	4,5	--	--
1,4-Diethylbenzol	1,2E-11	4,5	--	--
Butylbenzol	8,2E-12	6,8	--	--
n-Undecan	1,3E-11	4,3	--	--
n-Dodecan	1,4E-11	4,0	--	--
n-Tridecan	1,4E-11	4,0	--	--

Tabelle 8: Geschwindigkeitskonstanten [Atkinson 1994, 1997, 2000] verschiedener Kohlenwasserstoffe bezüglich der Reaktionen mit OH-Radikalen und mit Ozon. Zusätzlich sind für sommerliche OH – Konzentrationen von $5 \cdot 10^6$ cm⁻³ und für eine Ozon-Konzentration von 120 µg/cm³ ($1,5 \cdot 10^{12}$ cm⁻³) atmosphärische Lebensdauern (τ_{OH} bzw. τ_{O_3}) für die aufgelisteten Kohlenwasserstoffe angegeben.

Anders als bei der emissionstechnischen Bewertung zur Einordnung von Fahrzeugen in verschiedene Euro-Normen ist bei der luftchemischen Bewertung eines Kohlenwasserstoff-Mixes nicht die Menge an Kohlenwasserstoffen³³ entscheidend, sondern ihre individuell unterschiedliche Fähigkeit, mit atmosphärischen Oxidationsmitteln (OH , Ozon) zu reagieren. Wenn im Kohlenwasserstoff-Mix hohe Anteile von Kohlenwasserstoffen, die schnell mit OH -Radikalen und/oder Ozon umgesetzt werden können, führt dies zu einer hohen Ozon-Bildungsrate. In Tabelle 8 sind die individuellen Geschwindigkeitskonstanten für $C_2 - C_{13}$ -Kohlenwasserstoffe mit dem Hydroxylradikal (OH) und mit Ozon für typische sommerliche Mittagskonzentrationen angegeben ($[OH] = 5 \cdot 10^6$ Molek./cm³, $[Ozon] = 1,5 \cdot 10^{12}$ Molek./cm³, entspricht 120 µg/cm³ bzw. 63 ppb³⁴). Zusätzlich sind die mittleren Lebensdauern individueller Kohlenwasserstoffe für die Reaktionen mit OH -Radikalen und mit Ozon angegeben. Der Umsatz an Kohlenwasserstoffen ist für die beiden Substanzen sehr verschieden. Am Tage beträgt der Anteil der durch die Reaktion mit OH -Radikalen abgebauten Kohlenwasserstoffe mehr als 90 % des Gesamtumsatzes³⁵.

³³ Diese Größe wird üblicherweise durch einen Total-Kohlenwasserstoffdetektor gemessen (hier als HC – Gesamt bezeichnet, vgl. Tabelle 1 auf Seite 13), dessen Messprinzip auf der Proportionalität zwischen der Menge verbrannter CH_2 – Einheiten im Flammenionisationsdetektor und dem detektiertem Ionenstrom beruht.

³⁴ 1 ppb = $0,0409 \cdot (MG) \mu g/m^3$ für Luft: 1 atm und 25 °C, MG: Molekulargewicht

³⁵ Ein weiteres atmosphärisches Reagenz bilden NO_3 – Radikale, die für eine Reihe von Kohlenwasserstoffen einen weiteren Abbaupfad darstellen. Da sich für NO_3 am Tage wegen seines schnellen photochemischen Zerfalls nur eine sehr niedrige Gleichgewichtskonzentration einstellt, ist dieser Abbauweg der Kohlenwasserstoffe tagsüber von geringer Bedeutung.

Messort	Eigenschaft	VOC/NO _x (ppbC/ppbV)	Referenz
Wuppertal, 2001-2003	Urban	1,8 – 7,9	[Niedojadlo 2005]
Wuppertal, 2001-2003	Tunnelmessung, „freie Fahrt“	0,6	[Niedojadlo 2005]
Jülich/Mersch-Eschweiler, 1995	Autobahn, „freie Fahrt“	1 - 1,2	[Schmitz et al. 1997]
Jülich/Mersch, 1995	Auffahrt Autobahn	3 - 4	[Schmitz et al. 1997]
Wuppertal, 1998	Urban	2,4 – 4,8	[Gomes 2001, Kurtenbach et al. 2001]
Wuppertal, 1995	Urban	5,4 – 7,5	[Schmitz et al. 1997]
München, 1998	Urban	4,4	[Kern et al. 1998]
Freiburg, 1991-1994	Urban	5	[Klemp et al. 1997]
Augsburg, 1998	Urban	2,9	[Klemp et al. 2002]
ECHO-Kampagne, 2003	Ländlich	>20	[Klemp et al. 2008]
Los Angeles	Urban	10,2	[Morris 1990]
Dallas/Ft. Worth	Urban	12	[Morris 1990]

Tabelle 9: Vergleich gemessener VOC/NO_x – Verhältnisse (ppbC/ppbV) in Deutschland und für einige Städte in den USA.

In Tabelle 9 sind Literaturwerte von VOC/NO_x – Verhältnissen aus einer Reihe von Untersuchungen in Deutschland und für einige Städte der USA angegeben. Diese sind für die Ozonbildung und somit letztlich für die Bewertung atmosphärischer Mixe von Belang. Es zeigt sich, dass die gemessenen mittleren VOC/NO_x – Verhältnisse für mitteleuropäische Verhältnisse deutlich niedriger liegen als für US-amerikanische städtische Bedingungen: Im Mittel betragen deutschen VOC/NO_x – Verhältnisse etwa 3 - 5 ppb/ppbC, während die mittleren VOC/NO_x – Verhältnisse eher im Bereich von 6 - 10 ppb/ppbC angesiedelt sind [Carter 1994]. Als Konsequenz dieser unterschiedlichen VOC/NO_x – Szenarios sind im Detail deutlich verschiedene VOC – Bewertungsmaßstäbe für die USA und Europa favorisiert worden. Wenngleich beide Bewertungsmaßstäbe in erster Näherung auf der sogenannten „Reaktivitätsskala“ beruhen (das heißt Berücksichtigung der relativen Bedeutung eines Kohlenwasserstoffes gemäß seiner Geschwindigkeitskonstante, vgl. Tabelle 8), gibt es eine Reihe von Unterschieden zwischen der erstmals für US-amerikanische

Verhältnisse verwendeten sogenannten IR-Skala (**I**ncremental **R**eactivity) und der in und für Europa entwickelten POCP-Skala (**P**hotochemical **O**zone **C**reation **P**otential):

Charakteristika der Incremental Reactivity-Skala

- Die IR-Skala [Carter und Atkinson 1987, Carter 1994, Carter 1995, Carter et al. 1995] ist anhand von Modellstudien entwickelt worden, die auf der Bewertung von Ozon-Spitzenkonzentrationen in Verbindung mit hohen Vorläuferkonzentrationen basieren.
- Die Untersuchungsbedingungen für die Kalkulation von IR-Werten werden mittels Box-Modell-Studien an einem Ausgangsszenario³⁶ ermittelt, indem durch Variation von VOC und NO_x gezielt der Bereich höchster Ozonbildung aufgesucht wird (**M**aximum **I**ncremental **R**eactivity-Szenario, MIR).
- IR-Werte werden kalkuliert anhand der im Modell beobachteten Ozonbildung, welche wenige Stunden nach der Zusatz-Emission von $VOCs$ auftritt [Carter und Atkinson 1989]. Dabei wird dem Ausgangs-Szenario unter MIR-Bedingungen eine im Vergleich zur Ausgangs-Szenario-Konzentration gering erhöhte Menge eines einzelnen Kohlenwasserstoffes hinzugefügt und der Effekt auf die Ozonbildung bewertet. Derartige MIR-Werte einzelner $VOCs$ sind angegeben in Einheiten von $\text{Gramm}(O_3) / \text{Gramm}(VOC_i)$.

Charakteristika der POCP-Skala

- POCP-Werte einzelner Kohlenwasserstoffe werden für typische europäische Rahmenbedingungen mit Hilfe von kombinierten Boxmodell- und Trajektorienstudien kalkuliert. Das POCP-Konzept [Derwent et al. 1996, Derwent et al. 1998] basiert auf Modellstudien, bei denen eine differentiell erhöhte Kohlenwasserstoffemission (das Inkrement beträgt 4 % der Emission des Kohlenwasserstoffes im Basisszenario) in ihrer Auswirkung hinsichtlich zusätzlicher Ozonbildung entlang einer Trajektorie mit den Resultaten des Basisszenarios verglichen wird.
- Der POCP-Wert ist definiert als die auf den Standardfall (inkrementelle Erhöhung von Ethen) normierte Zunahme an Ozon. Die Ozonzunahme des Standardfalls wird dabei auf 100 festgesetzt.

³⁶ Das Ausgangsszenario basiert auf gemessenen NO_x -Konzentrationen sowie VOC -Konzentrationen und -Zusammensetzungen während typischer Ozonepisoden aus einem Querschnitt von 39 städtischen Gebieten der USA [Carter 1994].

$$POCP_i = \frac{\Delta O_3(\Delta VOC_i)}{\Delta O_3(\Delta Ethen)} \times 100$$

- Da POCP-Werte relative Bewertungen der modellierten Ozonbildung individueller *VOC* im Vergleich zu der von Ethen darstellen, besitzt diese Bewertungsgröße weitaus geringere Abhängigkeiten von meteorologischen Bedingungen (z. B. Inversionsschichthöhe) als eine absolute Bewertungsgröße (wie es die MIR-Werte darstellen).
- Eine Tendenz zur Überschätzung schnell reagierender *VOCs* gegenüber langsam reagierenden Spezies wird beim POCP-Konzept durch die Ausdehnung des Bewertungszeitraums über einen Tagesgang hinaus vermieden.

Die prinzipiellen Unterschiede in der Bewertung individueller Kohlenwasserstoffe zwischen der MIR-Skala und der POCP-Skala sind in der Tabelle 10 an drei ausgewählten Beispielen gezeigt. Zusätzlich ist jeweils zum Vergleich die zugehörige Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion mit *OH* angegeben.

	Ethen	Formaldehyd	1,3-Butadien
POCP [O_3 relativ zu Ethen]	100	50	88
MIR [g (O_3) / g (VOC_i)]	2,3	2,8	3,6
$k_{OH} \cdot 10^{12}$ [Molek. $cm^{-3} s^{-1}$]	8,0	10,1	66,5

Tabelle 10: Vergleich der POCP-Werte [Derwent et al. 1998] und MIR-Faktoren [Carter 1994] für drei ausgewählte organische Spurengase und Gegenüberstellung der entsprechenden *OH* – Geschwindigkeitskonstanten.

Die MIR-Faktoren stellen absolute Bewertungsgrößen dar, weil für jede Massenemission eines untersuchten *VOC* die Menge gebildeten Ozons quantitativ angegeben werden kann. Dagegen kann beim POCP lediglich ein relatives „Ranking“ einzelner *VOC* im Vergleich zur beobachteten Ozonbildung mit Ethen angegeben werden. Wie [Altensted und Pleijel 1998] gezeigt haben³⁷, können bei Normierung der Resultate auf eine Referenzsubstanz (im Falle des POCP: Ethen) meteorologische Einflüsse weitgehend herausgehalten werden. Allerdings sind POCP-Werte dadurch für eine quantitative Bewertung verschiedener Mixe hinsichtlich ihrer Ozonbildung nur sehr eingeschränkt verwendbar; in vielen Fällen kommt es in diesem Zusammenhang weniger auf die Richtigkeit der Absolutwerte,

³⁷ [Altensted und Pleijel 1998], vgl. dort: Abbildung 3.2a und 3.2b: mittlere absolute Ozonbildung (3.2a) und mittlere relative Ozonbildung (3.2b) als Funktion der Deposition.

als vielmehr auf die vergleichende Bewertung anhand eines gemeinsamen Maßstabs an (vgl. auch Kapitel 8.2).

Es ist erkennbar, dass für die betrachteten Substanzen die Bewertungen der MIR-Skala sehr viel besser mit den Werten der Geschwindigkeitskonstanten k_{OH} einhergehen als die POCP-Werte. Hierbei ist zu betonen, dass für die in Tabelle 10 aufgeführten Substanzen maximale Abweichungen zwischen POCP und MIR-Faktoren auftauchen. [Derwent et al. 1998] sehen wesentliche Ursache für die Abweichungen in den unterschiedlichen Bewertungskriterien für die beiden Bewertungsgrößen (siehe oben). Smogkammerexperimente und die Reaktivitätsbetrachtung mittels k_{OH} bewerten prioritär den ersten Schritt des Abbaus, während die mittels Trajektorienstudien gewonnen POCP-Werte die Folgeschritte des Kohlenwasserstoff-Abbaus stärker mit einbeziehen (vgl. auch [Höhlein et al. 1996]).

Für die Beurteilung der Eignung der verschiedenen Skalen ist die Interessenslage des Bewerbers entscheidend. Steht das Interesse an der lokalen Ozonbildung im Vordergrund, so sind MIR-Werte und die Reaktivitätsbewertung zu favorisieren, mit der Einschränkung, dass der MIR-Skala VOC/NO_x – Verhältnisse zugrunde liegen, die für Europa unrealistisch hoch sind. Die POCP-Bewertung stellt hingegen den Transport und die Großräumigkeit bei der Oxidantienbildung in den Vordergrund. Beide Aspekte müssen sicherlich in eine Gesamtbewertung mit einfließen. Es ist allerdings zu fragen, ob großräumige Transportprozesse während typischer Photosmogperioden den größten Stellenwert besitzen, da sommerliche Photosmogbildung in aller Regel mit austauscharmen und windschwachen Hochdruckwetterlagen einhergehen. Größere Windgeschwindigkeiten begünstigen hingegen atmosphärische Verdünnungsprozesse der Vorläufer und läuten damit typischerweise eher das Ende einer Photosmogperiode ein.

Nachfolgend wird mit Hilfe der MIR-Skala eine Bewertung gemessener Abgasmixe durchgeführt (Kapitel 8.2). Im Anschluss daran wird der Einfluss des VOC/NO_x – Verhältnisses und der VOC – Zusammensetzung auf die Ozonproduktion anhand eines detaillierten photochemischen Boxmodells untersucht (Kapitel 9.3).

8.2 Bewertung von Abgasmixen mittels MIR-Skala

Bei der von Carter entwickelten Bewertung der VOC – Mixe hinsichtlich ihrer Fähigkeit zur photochemischen Ozonproduktion [Carter 1994] wird ein Modellszenario angewandt, welches die Photooxidantienbildung unter optimalen Bedingungen beschreibt (maximale Photolyseraten und optimale VOC/NO_x – Verhältnisse). Für einen individuellen Kohlenwasserstoff wird die „Maximale Inkrementelle Reaktivität“ (MIR) bestimmt, bei der die Menge an Ozon

angegeben wird, die unter diesem Szenario infolge einer zusätzlich addierten Menge eines Kohlenwasserstoffes entsteht. Das Ozon-Bildungspotential³⁸ (OBP) eines Kohlenwasserstoff-Mixes wird gebildet durch Summation über die gemessenen *VOC* – Konzentrationen, multipliziert mit ihren zugehörigen MIR-Faktoren.

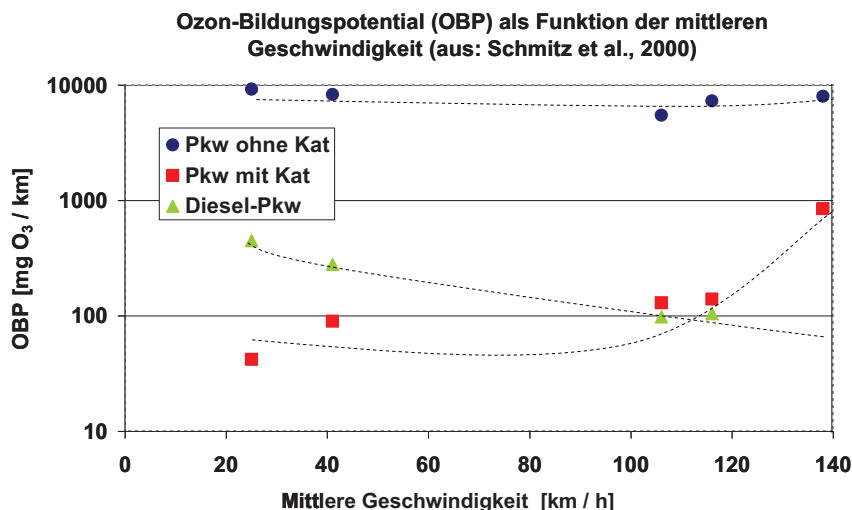


Abbildung 96: Ozon-Bildungspotential (logarithmische Skala) als Funktion der mittleren Geschwindigkeit für verschiedene Prüfstandszyklen für Fahrzeuge mit 3-Wege-Kat (EURO-1), Pkw ohne 3-Wege-Kat und Pkw mit Dieselantrieb, nur warme Betriebsbedingungen.

Schmitz, Hassel und Weber haben für Pkws verschiedener Schadstoffklassen das jeweilige Ozon-Bildungspotential für verschiedene Testphasen [Schmitz et al. 1999] und als Funktion der Geschwindigkeit für unterschiedliche Geschwindigkeitsklassen angegeben [Schmitz et al. 2000]. Abbildung 96 zeigt das Ergebnis ihrer Untersuchungen für verschiedene Antriebssysteme und Schadstoffklassen (Benziner ohne 3-Wege-Kat, Benziner mit 3-Wege-Kat und Pkws mit Dieselantrieb). Schmitz et al. ziehen folgende Schlussfolgerungen aus den Resultaten ihrer Prüfstandsuntersuchungen:

- Das Ozon-Bildungspotential (OBP) von Pkw mit 3-Wege-Katalysator ist nahezu zwei Größenordnungen niedriger als das von Pkw ohne Katalysator.
- Während das OBP von Nicht-Kat-Fahrzeugen nahezu unabhängig von der herrschenden Geschwindigkeit ist, wird für Katalysator-Fahrzeuge ein

³⁸ Für die Bewertung von Abgas-Mixen wird die Emissionsrate für VOC_i in Masseeinheiten in $[mg(VOC_i)/km]$ angegeben und der zugehörige MIR_i -Wert in $[mg(O_3)/mg(VOC_i)]$, so dass für das Ozon-Bildungspotential (OBP) als Einheit $[mg(O_3)/km]$ resultiert.

deutlicher Anstieg des OBP mit wachsender Geschwindigkeit beobachtet. Die beobachtete niedrigere Effizienz der Katalysatoren bei hohen Geschwindigkeiten führt zu Erhöhungen des OBP der Katalysator-Fahrzeuge um einen Faktor 200 gegenüber dem OBP bei niedrigen Geschwindigkeiten.

- Bei Dieselfahrzeugen sinkt hingegen das OBP mit wachsender Geschwindigkeit.

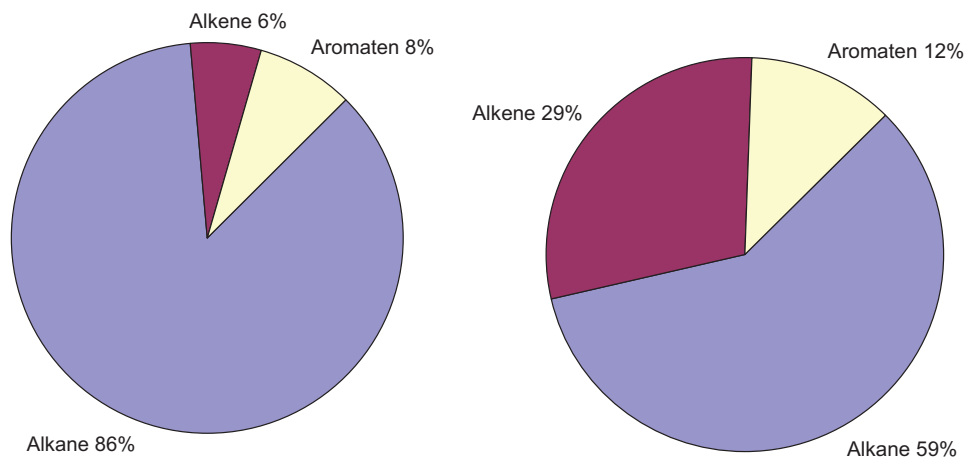


Abbildung 97: Relative Anteile am Kohlenwasserstoff-Abgasmix des Ford Mondeo bei Stadtfahrt (linkes Bild; Durchschnittsgeschwindigkeit 28 km/h) und bei Autobahnfahrt (rechtes Bild; Durchschnittsgeschwindigkeit 124 km/h). Höhere Anteile von Alkenen und Aromaten sorgen für einen überproportionalen Anstieg des Ozon-Bildungspotenzials.

Im Rahmen des MOBINET-Projektes wurden die Untersuchungen zur Geschwindigkeitsabhängigkeit des OBP fortgeführt, wobei nunmehr der Schwerpunkt auf dem Vergleich verschiedener EURO-Normen sowie dem von Prüfstands- und Onboard-Resultaten lag. Abbildung 97 beschreibt die Veränderung des Abgasmixes des Ford Mondeo in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit unter warmen Betriebsbedingungen. Bei niedriger Geschwindigkeit ist der Anteil der wenig reaktiven Alkane bedeutend höher als der Anteil der Alkene und der Aromaten. Bei hohen Geschwindigkeiten steigt der Anteil der Aromaten von 8 % auf 59 % an, während der Anteil der Alkane von 88 % im Stadtverkehr auf 29 % bei Autobahnfahrt absinkt. Der Anteil der Alkene steigt von 6 % bei Stadtfahrt auf 12 % bei Autobahnfahrt an. Steigende Anteile reaktiver Kohlenwasserstoffe führen zu bedeutsamen Anstiegen des Ozonbildungspotenzials des emittierten Kohlenwasserstoff-Mixes, in erster Näherung widerspiegelt durch die Unterschiede in den Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen mit OH – Radikalen (vgl. Tabelle 8).

Die Ursache für den Anstieg des OBPs bei hohen Geschwindigkeiten sind die unterschiedlich ausgelegten Katalysator-Effizienzen der verschiedenen Automobilhersteller. Dieser Effekt wurde anhand von Prüfstandstest untersucht; die ausführliche Darstellung erfolgt in Kapitel 6.2. Es zeigte sich, dass bei geeigneter Auslegung des Abgasreinigungssystems (z. B. beim Golf IV, 3-Wege-Kat) die Kohlenwasserstoff-Emissionen unter warmen Betriebsbedingungen in allen Geschwindigkeitsbereichen nahezu vernachlässigbar waren. Das Abgasreinigungssystem des Ford Mondeo besitzt nicht diese Reinigungskapazität, so dass bei hohen Geschwindigkeiten spürbare Leistungseinbußen in der Kohlenwasserstoffreduktion beobachtbar sind (vornehmlich anhand des Einbruchs der Katalyseeffizienz für Alkene und Aromaten).

Es ist deutlich erkennbar (vgl. Abbildung 98), dass die bereits bei den EURO-1-Fahrzeugen beobachtete „Volllastanreicherung“, d.h. die Effizienzminderung des Katalysators bei hohen Geschwindigkeiten, auch bei dem mit D4-Abgasreinigung ausgestatteten Mondeo auftritt. Tatsächlich beobachtet man den Beginn der Volllastanreicherung beim Mondeo bereits bei niedrigeren Geschwindigkeiten als bei den EURO-1-Fahrzeugen. Während bei geringen Geschwindigkeiten das OBP des Mondeo tendenziell eher niedriger als der EURO-4-Fahrzeuge vom HBEFA (Vers. 1.2) liegt, steigt das OBP des Ford Mondeo schon bei Geschwindigkeiten von ca. 80 km/h deutlich über das OBP der EURO-1-Fahrzeuge an. Bei den höchsten Geschwindigkeiten bleibt das OBP-Niveau allerdings um einen Faktor zwei unter dem der EURO-1-Fahrzeuge. Die Ursache für das frühere Auftreten der Volllastanreicherung beim Mondeo im Vergleich zur Beschreibung durch HBEFA (Vers. 1.2) ist klar: Unter tatsächlichen Betriebsbedingungen werden höhere Beschleunigungen und $v \cdot b$ -Werte abgerufen (z. B. beim Einfädeln auf der

Beschleunigungsspur an Autobahnauffahrten), die im Spektrum der in den Prüfstandsmessungen während des NEFZ simulierten Fahrsituationen nicht auftreten (vgl. Abbildung 49 und Abbildung 50).

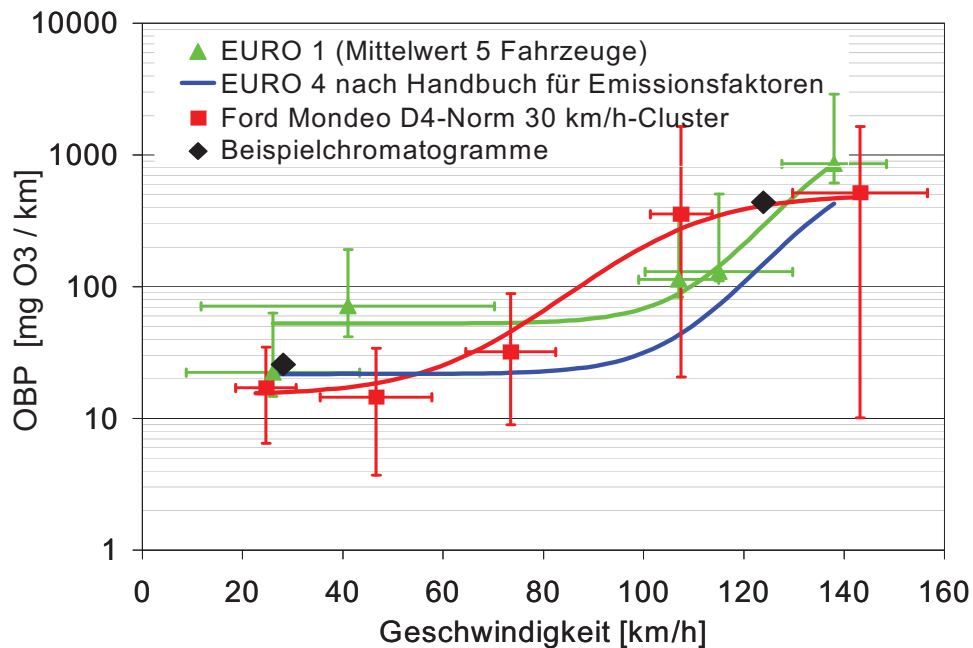


Abbildung 98: Ozonebildungspotentiale nach der MIR-Skala (vgl. Fußnote 26) von Otto-Pkws mit 3-Wege-Kat: Mittelwerte von 5 EURO-1-Fahrzeugen, gemessen am Emissionsprüfstand in verschiedenen Prüfstandszyklen und OBPs aus Onboard-Messungen mit dem Ford Mondeo (D4-Norm). Die Fehlerbalken geben die 1- σ -Standardabweichungen der Mittelwerte für OBP und Geschwindigkeit an³⁹. Die durchgezogenen Kurven stellen die Abhängigkeit der OBPs für EURO-1-Fahrzeuge, für EURO-4-Fahrzeuge aus HBEFA (Vers. 1.2, 1999) und aus den Onboard-Messungen mit dem Ford Mondeo dar. Die schwarzen Rauten markieren zwei Messpunkte, bei denen unter Onboard-Bedingungen Abgasproben des Mondeo genommen und auf ihren *VOC* – Gehalt analysiert wurden. Die zugehörigen Chromatogramme sind in Kapitel 2.4.2 dargestellt.

³⁹ Bei Prüfstandsmessungen treten naturgemäß Überlappungen der Fehlerbalken der Geschwindigkeit auf, während für die Onboard-Messungen OBPs für voneinander separierte 30-km Cluster gebildet wurden. Die Ähnlichkeit der durchgezogenen Kurven für EURO-1 und EURO-4 hat folgende Ursache: Die OBPs für die EURO-4-Fahrzeuge wurden mit dem gemessenen *VOC* – Mix der EURO-1-Fahrzeuge und aus den im HBEFA (Vers. 1.2) angegebenen Abschlagfaktoren berechnet.

8.3 Zusammenfassung

- Die sommerliche Photosmogbildung mit Ozon als Leitsubstanz ist im Zusammenhang mit der Einführung der Massenmotorisierung als allgemeines Massenphänomen in allen entwickelten Staaten zu beobachten. Die Stickoxide spielen dabei die Rolle des Katalysators der Photoxidantienbildung, bei deren andauernder Umwandlung ineinander Ozon produziert wird, ohne sich in erster Näherung selbst zu verbrauchen. Kohlenwasserstoffe hingegen fungieren in diesem Bild als „Brennstoff“ der Ozonbildung.
- Die dabei auftretende Ozonproduktion ist hochgradig nichtlinear und wird durch verschiedene Faktoren gesteuert:
 - Intensität der solaren Strahlung im relevanten Spektralbereich.
 - Emissionsquellstärken der Kohlenwasserstoffe und Stickoxide und Transformation ihrer Emissionskonzentrationen über meteorologische Prozesse in Immissionskonzentrationen.
 - Immissionsverhältnis von Kohlenwasserstoffen und Stickoxiden.
 - Zusammensetzung des emittierten Kohlenwasserstoff-Mixes.
- Es wurde gezeigt, dass luftchemische Bewertungen von Emissionsmischen nicht allein auf Emissionsmengen basieren sollten, sondern dass die individuell unterschiedlichen Fähigkeiten der organischen Substanzen zur Reaktion mit atmosphärischen Oxidationsmitteln (*OH* – Radikale, Ozon) zu berücksichtigen ist.
- Die Charakteristika zweier etablierter Bewertungsmaßstäbe (MIR-Skala und POCP-Skala) wurden einander gegenübergestellt und die jeweiligen Motivationen für die unterschiedlichen Bewertungsschwerpunkte benannt.
- Als Anwendungsbeispiel für die MIR-Skala wurden für verschiedene EURO-Normen und Motorkonzepte aus Prüfstands- und Onboard-Messungen abgeleitete Ozonbildungspotenziale ($\text{mg O}_3/\text{km}$) dargestellt. Ursachen für die Abweichungen der aus den Resultaten der Onboard-Messungen berechneten Ozonbildungspotenziale zu denen des HBEFA (Vers. 1.2) wurden diskutiert.

9 Beschreibung der troposphärischen Ozonbildung mittels photochemischer Reaktionsmodelle

9.1 Atmosphärenchemische Reaktionszyklen

Die prinzipiellen Mechanismen der troposphärischen Ozonbildung sind im Wesentlichen bekannt, allerdings sind für zahlreiche Abbaupfade die Detailschritte noch nicht vollständig aufgeklärt. In Abbildung 99 ist ein vereinfachter Reaktionsablauf

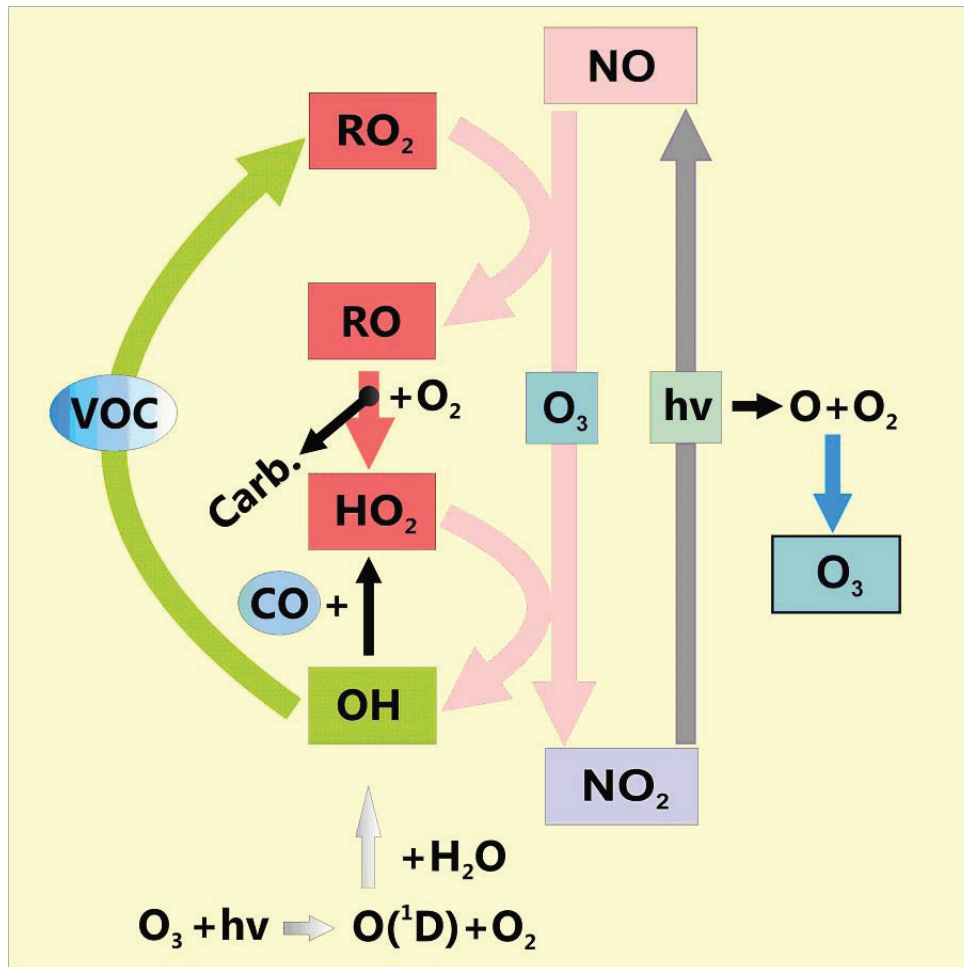


Abbildung 99: Schematische Darstellung der photochemischen Ozonbildung: Kopplung des NO_x -Kreislaufs mit den Abbaupfaden der Kohlenwasserstoffe (VOC) und von CO .
 OH : Hydroxylradikal, HO_2 : Hydroperoxiradikal, RO : Alkoxiradikal, RO_2 : Alkylperoxiradikal

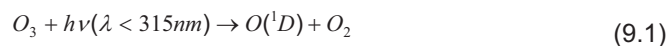
dargestellt, der die wichtigsten Reaktionenwege schematisch wiedergibt. In späteren Abschnitten soll die photochemische Wirkung (d.h. die Photooxidantienbildung⁴⁰) mit Hilfe eines detaillierten Reaktionsmodells (**MCM-3**, **Master Chemical Mechanism** [Jenkin et al. 1997]) untersucht und für gemessene Emissionsmixe angewendet werden. Der wesentliche Vorteil dieser Vorgehensweise besteht darin, dass für die gemessenen Eingangsparameter (NO_x , VOC – Mix, Strahlungsdaten) die für diesen Ort gültige Beschreibung der photochemischen Ozonbildung verwendet werden kann. Anhand von Variationsanalysen der VOC/NO_x – Verhältnisse lassen sich Handlungsstrategien für Reduktionsszenarien ableiten.

Anders als in der Stratosphäre kann das Ozon in bodennahen Luftschichten wegen der hier fehlenden UV-Anteile des Sonnenlichtes nicht durch photolytische Spaltung von Sauerstoffatomen entstehen. Der einzige Weg, auf dem in der Troposphäre Ozon gebildet werden kann, ist die Photolyse von NO_2 . In Gegenwart von Sonnenlicht wird NO_2 zu NO und einem Sauerstoffatom aufgespalten. Das reaktive Sauerstoffatom verbindet sich sofort mit molekularem Sauerstoff und bildet ein Ozonmolekül. Dieser Reaktionsablauf, das so genannte „photostationäre Gleichgewicht“, bei dem eine schnelle Umwandlung zwischen NO , NO_2 und Ozon auf der Zeitskala von 1 – 2 Minuten erfolgt, wird durch den rechten Teil der Abbildung 99 wiedergegeben. Wenn dieses photostationäre Gleichgewicht wirksam ist (am Tage und für den Fall, dass $[NO] < [O_3]$), ist es in vielen Fällen sinnvoll, die Stickoxide NO und NO_2 gemeinsam als Summe $NO_x = NO + NO_2$ zu betrachten⁴¹. Da Ozon nun seinerseits mit dem NO zu NO_2 weiterreagiert, kann auf diesem Wege kein zusätzliches Ozon in der Troposphäre gebildet werden (für ein gebildetes Ozonmolekül wird in dieser Reaktionskette auch ein Ozonmolekül zerstört). Damit es tatsächlich zu einer „Netto“-Ozonproduktion kommt, muss „Brennstoff“ in Form von VOC oder CO umgesetzt werden. VOC und CO werden durch Hydroxyl-Radikale (OH) oxidiert, wobei Peroxi-Radikale (RO_2) und HO_2 – Radikale entstehen. Das OH – Radikal ist das bei Weitem umsatzstärkste Oxidationsmittel der

⁴⁰ Photooxidantien werden durch Reaktionen von OH mit VOC bzw. Folgereaktionen gebildet. In vielen Fällen sind diese sekundär gebildeten Substanzen gesundheitsschädlich. Typische Vertreter sind neben Ozon Peroxiacetylnitrat (PAN), andere organische Nitrate, Peroxide (z. B. H_2O_2) und sekundär gebildete Aldehyde.

⁴¹ In manchen Fällen ist diese Betrachtungsweise allerdings gänzlich ungeeignet. Dies gilt insbesondere unter dem Aspekt, dass aus lufthygienischen Gründen seit 2010 EU-weite Grenzwerte für die Immissionkonzentration von NO_2 eingeführt sind (vgl. Kapitel 10.1).

Troposphäre, da es die Hauptsenke für die meisten Kohlenwasserstoffe, Stickoxide und CO darstellt [Crutzen 1979, Ehhalt et al. 1991, Rohrer und Berresheim 2006]. Primäre Quelle der OH – Radikale ist wiederum Ozon selbst, indem durch photolytische Spaltung von Ozon in Gegenwart von Wasserdampf OH – Radikale entstehen.



Die bei der OH – Oxidation entstandenen Peroxi-Radikale (Abbildung 99) reagieren sehr effizient mit dem vorhandenen NO , wobei NO zu NO_2 oxidiert wird. Entscheidend ist nun, dass die NO_2 – Bildung jetzt erfolgen kann, ohne dass Ozon dabei verbraucht wird. Die für die Ozonproduktion notwendigen O – Atome entstehen nach wie vor aus der photolytischen Spaltung von NO_2 , doch bei der vorangegangenen NO_2 – Bildung aus NO und Peroxi-Radikalen ist Ozon nicht mehr beteiligt (vgl. äußerer Reaktionspfad in Abbildung 99). Es kommt daher zu einer „Netto“-Ozonproduktion.

Die parallel zum NO_2 aus der Reaktion der Peroxi-Radikale mit NO entstandenen Alkoxiradikale (RO) reagieren mit dem Luftsauerstoff zu einer Carbonylverbindung und einem HO_2 – Radikal. Sind hinreichende NO – Konzentrationen vorhanden (dies ist in belasteter Troposphäre im Gegensatz zu maritimen Reinluftgebieten praktisch immer erfüllt), so werden die HO_2 – Radikale effizient über die Reaktion mit NO in OH – Radikale rezykliert und der Startpunkt für einen neuen Abbauschritt ist angelegt. Auf diese Weise entstehen pro ursprünglich emittiertem Kohlenwasserstoffmolekül in der Regel mehrere Ozonmoleküle.



Die Stickoxide fungieren bei der photochemischen Ozonbildung als Katalysator: Zum einen sorgt die Verknüpfung des OH / HO_2 – Zyklusses mit dem der Stickoxide (GL 9.5) dafür, dass die Initiatoren des VOC – Abbaus in diesem Prozess nicht verbraucht, sondern sofort zyklisch zurückgebildet werden. Zum anderen kann ein NO_x – Molekül auf dem linken äußeren Kreislauf mehrere Zyklen durchlaufen (das

heißt, mehrere Ozonmoleküle beim *VOC* – Abbau entstehen lassen), bevor der auf einer Zeitskala von mehreren Stunden ablaufende Verlustprozess von NO_2 mit OH unter Bildung von HNO_3 den Katalysator aus dem System entfernt.



Die starke Nichtlinearität der Photooxidantienbildung lässt sich selbst bei dieser stark vereinfachten Betrachtungsweise qualitativ verstehen: Bei sehr kleinen NO_x – Konzentrationen wird die Effizienz der Ozonbildung durch die unter diesen Bedingungen wachsende Bedeutung von Kettenabbruch-Reaktionen von HO_2 und RO_2 (GLn 9.23 und 9.24) beeinträchtigt. Bei sehr hohen NO_x – Konzentrationen gewinnt hingegen der Verlustprozess der OH – Radikale durch die Reaktion mit NO_2 mehr und mehr an Bedeutung. Die Vernetzung des Radikalzyklusses mit dem der Stickoxide bewirkt, dass sowohl die Geschwindigkeit des Kohlenwasserstoffabbaus als auch die der Ozonproduktion in nichtlinearer Weise von der absoluten NO_x – Konzentration abhängen.

Im Folgenden soll kurz die weitere Vorgehensweise skizziert werden:

- Für ein eingehenderes Verständnis der bei den photochemischen Abbauprozessen ablaufenden Zyklen (vgl. Abbildung 99) kann auf modellmäßige Untersuchungen nicht verzichtet werden. Zu diesem Zweck werden als Eingangsparameter für photochemische Modellstudien exemplarische Emissionsmixe aus anthropogenen und biogenen Quellen betrachtet.
- Zunächst werden mit Hilfe eines einfachen Steady-State-Ansatzes photochemische Umsätze bestimmt. Dabei werden die sich nach kurzer Zeit (ca. 100 – 200 s) für HO_2 und RO_2 ausbildenden Gleichgewichtszustände dafür verwendet, die verschiedene Schlüsselparameter zu bestimmen. Die wesentlichen dazu erforderlichen Elementarprozesse sind bereits in Abbildung 99 dargestellt worden.
- In einem weiteren Schritt werden die auf diesem Wege bestimmten Parameter mit den Resultaten eines komplexen photochemischen Model (MCM-3, [Jenkin et al. 2003]) für den Zeitraum der höchsten photochemischen Aktivität verglichen.

9.2 Steady-State-Betrachtung des atmosphärischen Radikalbudgets und der Ozonproduktion

Im Folgenden sollen die wesentlichen Produktions- und Verlustraten für OH , HO_2 und RO_2 unter Stationaritätsbedingungen (Steady-State-Ansatz) diskutiert werden. Anhand eines einfachen Steady-State-Ansatzes der wesentlichen Produktions- und Verlustreaktionen lassen sich in übersichtlicher Weise die dominierenden Prozesse der photochemischen Oxidantienproduktion studieren. Darüber hinaus liefert dieser Ansatz einen einfachen Einstieg in das Verständnis komplexerer atmosphärenchemischer Modelle. In Tabelle 11 sind die wichtigsten Produktions- und Verlustreaktionen für OH , HO_2 und RO_2 zusammengestellt.

Die wesentlichen Quellen für HO_2 sind die Reaktion von CO mit OH (9.17), die von Formaldehyd mit OH (9.18), die von RO_2 mit NO (9.19, 9.19a) sowie die der photolytischen Spaltung von Formaldehyd (9.16). Wesentliche Senken für HO_2 sind die Reaktion von HO_2 mit NO (9.15) sowie die Radikal-Radikal-Reaktionen zwischen HO_2 (7.23) und RO_2 (9.24). Im stationären Zustand bilanzieren sich Produktion und Verluste und es gilt:

$$d[HO_2]/dt = 0 \quad (9.7)$$

$$d[HO_2]/dt = 0 = k_{17}[OH][CO] + k_{18}[OH][HCHO] + k_{19i}[RO_2][NO] + 2J_{HCHO}[HCHO] - k_{15}[HO_2][NO] - k_{24}[RO_2][HO_2] - k_{23}[HO_2][HO_2] \quad (9.7')$$

Die Produktionsterme für RO_2 werden durch die Reaktionen der verschiedenen VOC_i sowie von Methan mit OH bestimmt (9.20), (9.21). Verlustterme für RO_2 sind die Radikal-Radikal-Reaktion (9.24) und die Reaktion mit NO (9.19). Im stationären Fall gilt:

$$d[RO_2]/dt = 0 \quad (9.8)$$

$$d[RO_2]/dt = 0 = k_{20i}[OH][VOC_i] + k_{21}[OH][CH_4] - k_{19i}[RO_2][NO] - k_{24}[RO_2][HO_2] \quad (9.8')$$

Anhand von Abbildung 99 ist erkennbar, dass die photochemische Ozonbildungsrate $P(O_3)$ durch die Rate bestimmt wird, mit der Peroxiradikale (HO_2 , RO_2) NO zu NO_2 oxidieren. Dieser Ansatz ist als obere Grenze für $P(O_3)$ zu betrachten, da Verlustprozesse wie z. B. $HO_2 + HO_2$ (vgl. 9.23) bzw. $HO_2 + RO_2$ (vgl. 9.24) sowie die Reaktionen $RO_2 + NO \rightarrow RONO_2$ vernachlässigt werden.

Substanz	Radikal-Bildungsprozesse	k bzw. J	
OH	$H_2O + O(^1D) \xrightarrow{k_{13}} OH + OH$	k_{13}	(9.13)
OH	$HONO + h\nu \xrightarrow{J_{HONO}} OH + NO$	J_{HONO}	(9.14)
OH	$HO_2 + NO \xrightarrow{k_{15}} OH + NO_2$	k_{15}	(9.15)
HO ₂	$HCHO + h\nu + O_2 \xrightarrow{J_{HCHO}} 2HO_2 + CO$	J_{HCHO}	(9.16)
HO ₂	$OH + CO + O_2 \xrightarrow{k_{17}} HO_2 + CO_2$	k_{17}	(9.17)
HO ₂	$OH + HCHO + O_2 \xrightarrow{k_{18}} HO_2 + CO + H_2O$	k_{18}	(9.18)
HO ₂	$RO_2 + NO + O_2 \xrightarrow{k_{19i}} HO_2 + NO_2 + \text{Carbonyle}$	k_{19i}^{42}	(9.19)
RO ₂	$OH + VOC + O_2 \xrightarrow{k_{20}} RO_2 + H_2O$	k_{20}	(9.20)
RO ₂	$OH + CH_4 + O_2 \xrightarrow{k_{21}} CH_3O_2 + H_2O$	k_{21}	(9.21)
Substanz	Radikal-Verlustprozesse	k bzw. J	
OH	$OH + NO_2 + M \xrightarrow{k_{22}} HNO_3 + M$	k_{22}	(9.22)
OH	$OH + HO_2 \xrightarrow{k_{22'}} H_2O + O_2$	$k_{22'}$	(9.22')
OH	$OH + VOC + O_2 \xrightarrow{k_{20}} RO_2 + H_2O$	k_{20}	(9.20)
OH	$OH + CO + O_2 \xrightarrow{k_{17}} HO_2 + CO_2$	k_{17}	(9.17)
OH	$OH + CH_4 + O_2 \xrightarrow{k_{21}} CH_3O_2 + H_2O$	k_{21}	(9.21)
OH	$OH + HCHO + O_2 \xrightarrow{k_{18}} HO_2 + CO + H_2O$	k_{18}	(9.18)
HO ₂	$HO_2 + NO \xrightarrow{k_{15}} OH + NO_2$	k_{15}	(9.15)
HO ₂	$HO_2 + HO_2 \xrightarrow{k_{23}} H_2O_2 + O_2$	k_{23}	(9.23)
HO ₂	$HO_2 + RO_2 \xrightarrow{k_{24}} ROOH + O_2$	k_{24}	(9.24)
RO ₂	$RO_2 + NO + O_2 \xrightarrow{k_{19}} HO_2 + NO_2 + \text{Carbonyle}$	k_{19}	(9.19)
RO ₂	$RO_2 + NO \xrightarrow{k_{19a}} \beta \cdot RONO_2, \beta = \beta(C_n), 0.01 < \beta < 1$	k_{19a}	(9.19a)

Tabelle 11: Zusammenstellung der wichtigsten Reaktionen für die Radikalbudgets von OH, HO₂ und RO₂.

⁴² Der Wert von $k_{19i} \approx 8.6 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ für die Reaktionen organischer Peroxiradikale mit NO wurde aus der Zusammensetzung des Münchener Immissions-Mixes als Mittelwert über die dort ermittelte Peroxi-Radikal-Anteilsverteilung (vgl. dazu auch Abschnitt 9.3.3.1) kalkuliert.

Jeder Umlauf des äußeren Kreisprozesses, bei dem nicht Ozon, sondern die Peroxiradikale als Reaktionspartner bei der NO_2 – Erzeugung beteiligt sind, führt unmittelbar zur Ozonbildung:

$$P(O_3) = [NO] \cdot (k_{15}[HO_2] + k_{19l}[RO_2]) = L_{HO_2, RO_2} \quad (9.9)$$

Auf der anderen Seite ist dieser Weg der wesentliche Verlustprozess $L(HO_2, RO_2)$ der Peroxiradikale in belasteter Atmosphäre.

Betrachtet man die Bildungsprozesse der Peroxiradikale $P(HO_2, RO_2)$, so ist die Produktion der Peroxiradikale durch die Reaktionen der OH-Radikale mit den vorhandenen „Brennstoffen“ (BS_i) eines atmosphärischen Mixes (Kohlenwasserstoffe, Methan und CO) determiniert:

$$P(HO_2, RO_2) \propto OH \cdot \sum (k_i \cdot BS_i), i = VOC, CH_4, CO \quad (9.10)$$

Dabei sind k_i die Geschwindigkeitskonstanten der Kohlenwasserstoffe und oxigenierten Verbindungen (VOC), von Methan und von CO mit OH . (BS_i) sind die atmosphärischen Konzentrationen der beteiligten „Brennstoffe“ in der betrachteten Luftmasse. Die Größe $\sum (k_i \cdot BS_i)$ eines atmosphärischen Mixes wird als „Reaktivität“ bezeichnet. Die Reaktivität einer Luftmasse ist eine experimentell bestimmbare Schlüsselgröße für die Beurteilung der Fähigkeit eines atmosphärischen Mixes zur Photooxidantienbildung.

Es kann gezeigt werden, dass sich aus dem einfachen Steady-State-Ansatz für HO_2 und RO_2 eine direkte Darstellung der Ozonproduktion $P(O_3)$ in Abhängigkeit von der Reaktivität ableiten lässt. Die sekundäre Produktion zusätzlicher Peroxiradikale [Atkinson 1997, LeBras 1997] infolge Isomerisierung größerer RO – Radikale wie auch der Zerfall von Alkoxiradikalen unter Bildung neuer RO_2 -Radikale, welche beide zu einer Steigerung der Ozonbildung bei einigen größeren $VOCs$ beitragen, werden in diesem einfachen Ansatz vernachlässigt.

Multiplikation von Gleichung (9.8') mit dem Faktor 2 liefert unter Vernachlässigung des Radikal-Rekombinationsterms:

$$2k_{20i}[OH][VOC_i] + 2k_{21}[OH][CH_4] = 2k_{19l}[RO_2][NO] \quad (9.11)$$

Umformung von Gleichung (9.7') und Addition von (9.11) ergibt bei Vernachlässigung der HO_2 – Produktion aus der $HCHO$ – Photolyse und der Radikal-Rekombinationsterme $k_{24}[RO_2][HO_2]$ und $k_{23}[HO_2][HO_2]$.

$$2[OH](k_{20i}[VOC_i] + k_{21}[CH_4]) + k_{17}[OH][CO] + k_{18}[OH][HCHO] = [NO] \cdot (k_{15}[HO_2] + k_{19i}[RO_2]) \quad (9.12)$$

Für atmosphärische Hintergrundbedingungen betragen die typischen mittleren Konzentrationen von HO_2 und RO_2 circa 20 ppt [Mihelcic et al 2003]. Der Gültigkeitsbereich für die Vernachlässigung der Radikal-Rekombinationsterme liegt bei NO – Konzentrationen $\geq 0,5$ ppb, da gelten muss:

$$(k_{15}[HO_2][NO] + k_{19}[RO_2][NO]) \gg (k_{24}[RO_2][HO_2] - k_{23}[HO_2][HO_2]).$$

Mit

$$P(O_3)^{PSS} = [NO] \cdot (k_{15}[HO_2] + k_{19i}[RO_2])$$

und mit der Gesamt-Reaktivität R_{Gesamt}^{PSS} für den Steady-State-Ansatz

$$R_{Gesamt}^{PSS} = 2(k_{20i}[VOC_i] + k_{21}[CH_4]) + k_{17}[CO] + k_{18}[HCHO]$$

ergibt sich aus (GL 9.12) der Zusammenhang zwischen Ozonproduktionsrate $P(O_3)^{PSS}$ und dem Produkt aus OH – Konzentration und R_{Gesamt}^{PSS}

$$P(O_3)^{PSS} = [OH]^{PSS} \cdot R_{Gesamt}^{PSS} \quad (9.12')$$

Im nächsten Schritt soll aus der Steady-State-Betrachtung die Anzahl der pro Abbauschritt erzeugten Ozonmoleküle abgeleitet werden.

$$P(O_3)^{PSS} = [OH]^{PSS} \cdot R_{Gesamt}^{PSS} = k_{15}[NO][HO_2]^{PSS} \cdot \left(1 + \frac{k_{19i}[RO_2]^{PSS}}{k_{15}[HO_2]^{PSS}}\right) \quad (9.12'')$$

Der Term

$$\left(1 + \frac{k_{19i}[RO_2]^{PSS}}{k_{15}[HO_2]^{PSS}}\right) = \frac{[OH]^{PSS}}{[HO_2]^{PSS}} \cdot \frac{R_{Gesamt}^{PSS}}{k_{15}[NO]} \quad (9.12''')$$

beschreibt dabei die Anzahl der pro Abbauschritt entstehenden Ozonmoleküle:

- Für den Fall reiner CO -Chemie werden keine RO_2 -Radikale gebildet und (GL 9.12') liefert: $P(O_3)_{VOC \rightarrow 0}^{PSS} = [OH] \cdot R_{Gesamt} = k_{15}[NO][HO_2] \cdot (1)$.
- Bei Dominanz der VOC-Chemie gilt für relevante Ozonbildungsraten in guter Näherung: $\frac{RO_2}{HO_2} \approx 1$, so dass wegen $k_{19i} \approx k_{15}$ der Term $\left(1 + \frac{k_{19i}[RO_2]}{k_{15}[HO_2]}\right) \approx 2$ liefert.

Andererseits kann aus (GL 9.7') und (GL 9.8') unter Steady-State-Bedingungen ein Ausdruck für das Verhältnis von $[HO_2]/[OH]$ abgeleitet werden (wobei der Beitrag der $HCHO$ -Photolyse zur HO_2 -Produktion wiederum vernachlässigt wurde):

$$\frac{[HO_2]}{[OH]} \approx \frac{k_{20i}[VOC_i] + k_{17}[CO] + k_{18}[HCHO] + k_{21}[CH_4]}{k_{15}[NO]} \quad (9.25)$$

Einsetzen von (GL 9.25) in (GL 9.12''') liefert

$$\left(1 + \frac{k_{19i}[RO_2]^{PSS}}{k_{15}[HO_2]^{PSS}}\right) = \frac{2 \cdot (k_{20i}[VOC_i] + k_{21}[CH_4]) + k_{17}[CO] + k_{18}[HCHO]}{k_{20i}[VOC_i] + k_{17}[CO] + k_{18}[HCHO] + k_{21}[CH_4]},$$

so dass sich aus dem Steady-State-Ansatz anhand der Anteilsverteilungen der Reaktivitätsbeiträge von R_{CO} , R_{CH_4} , R_{HCHO} und R_{VOC_i} direkt die Anzahl der Ozonmoleküle pro Abbauschritt (n_{O_3}) angeben lässt:

$$\begin{aligned} n_{O_3} &= \left(1 + \frac{k_{19i}[RO_2]^{PSS}}{k_{15}[HO_2]^{PSS}}\right) = 1 + \frac{k_{20i}[VOC_i] + k_{21}[CH_4]}{k_{20i}[VOC_i] + k_{17}[CO] + k_{18}[HCHO] + k_{21}[CH_4]} \\ &= 1 + \frac{R_{VOC_i} + R_{CH_4}}{R_{VOC_i} + R_{CO} + R_{HCHO} + R_{CH_4}} \end{aligned} \quad (9.26)$$

Mit

$$R_{Gesamt}^{PSS} = 2(k_{20i}[VOC_i] + k_{21}[CH_4]) + k_{17}[CO] + k_{18}[HCHO]$$

und

$$R_{VOC+CO+HCHO+CH_4} = k_{20i}[VOC_i] + k_{17}[CO] + k_{18}[HCHO] + k_{21}[CH_4]$$

ergibt sich aus (9.26) die Anzahl der pro Abbauschritt erzeugten Ozonmoleküle als:

$$n_{O_3}^{PSS} = \frac{R_{Gesamt}^{PSS}}{R_{VOC+CO+HCHO+CH_4}} = \frac{P(O_3)}{k_{15} \cdot [NO][HO_2]} \quad (9.26')$$

Das Resultat des einfachen Steady-State-Ansatzes beschreibt direkt die auf die Ozonproduktion (vgl. 9.9) einwirkenden Größen. Der Formel (9.12') kann unmittelbar entnommen werden, dass die Ozonproduktion $P(O_3)$ keine lineare Funktion der NO – Konzentration darstellt.

$$2[OH](k_{20i}[VOC_i] + k_{21}[CH_4]) + k_{17}[OH][CO] + k_{18}[OH][HCHO] = [NO] \cdot (k_{15}[HO_2] + k_{19i}[RO_2]) \quad (9.12')$$

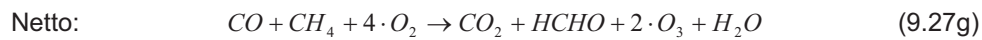
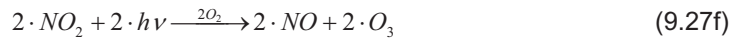
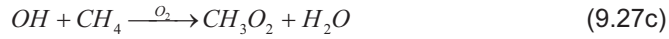
Je nach vorherrschenden Randbedingungen lassen sich grob zwei verschiedene Bereiche unterscheiden:

1. Hintergrundbedingungen

Mehr als 70 % der Oberfläche unseres Planeten sind von Ozeanen bedeckt. Umfassende photochemische Umsetzungen und Verdünnungsprozesse von Photooxidantien, Kohlenwasserstoffen und Stickoxiden aus anthropogen oder biogen dominierten Quellregionen führen in diesen weitgehend quelfreien Regionen zu besonders niedrigen Vorläuferkonzentrationen von VOC und NO_x für die Photooxidantienbildung [Greenberg et al. 1992, Ridley et al. 1987].

Als entscheidende Konsequenz aus den hier herrschenden niedrigen Stickoxidkonzentrationen müssen in (9.12') für atmosphärische Hintergrundbedingungen die zuvor in (9.7) und (9.8) vernachlässigten Radikal-Radikal-Rekombinationsterme unbedingt berücksichtigt werden, da die Verlustprozesse von HO_2 mit NO nunmehr in den gleichen Bereich fallen wie die aus der Radikal-Radikal-Rekombination (vgl. 9.23 und 9.24).

Eine detaillierte Beschreibung der Elementarschritte der photochemischen Ozonproduktion bei alleiniger Berücksichtigung von CO und Methan ist in 9.27 a – 9.27 f aufgeführt. Die Reaktion von OH mit CO liefert ein HO_2 – Radikal pro Umlauf (vgl. auch Abbildung 99), so dass pro abgebautem CO -Molekül ein Ozon-Molekül erzeugt wird. Der Abbau von Methan erzeugt ein Methylperoxiradikal (9.27b) und ein HO_2 -Radikal. Zusätzlich wird ein $HCHO$ -Molekül pro abgebautem Methan-Molekül gebildet.



[Liu et al. 1992] haben für pazifische Hintergrundbedingungen die Ozonproduktion ($P(O_3)^{HG}$) unter Verwendung von Modellresultaten für HO_2 und CH_3O_2 aus (9.9) abgeschätzt. Aufgrund der beobachteten niedrigen NO – Konzentrationen von wenigen ppt [Ridley et al. 1987, Caroll et al. 1990] kalkulieren sie eine Ozonproduktionsrate von lediglich $P(O_3)^{HG} \approx 0,1$ ppb/h. Die Autoren zeigen auf, dass für besonders niedrige NO – Konzentrationen der photochemische Ozonverlust ($L(O_3)^{HG}$) den der Ozonproduktion ($P(O_3)^{HG}$) übersteigt. Der dominierende Prozess für $L(O_3)^{HG}$ ist dabei die Ozonphotolyse (9.13), gefolgt von der Verlustreaktion von Ozon mit HO_2 . Somit sind ozeanische atmosphärische Hintergrundgebiete allgemein als atmosphärische Senken für troposphärisches Ozon zu betrachten [Chameides and Walker 1973, Crutzen 1973].

2. Belastete Bedingungen

Unter belasteten Bedingungen wird die Gesamtreaktivität durch die Reaktivität des VOC – Mixes (R_{VOC+CH_4}) dominiert, so dass unter diesen Bedingungen $P(O_3)$ in guter Näherung proportional zu $2[OH](k_{20i}[VOC_i] + k_{21}[CH_4])$ ist.

Für $2[OH](k_{20i}[VOC_i] + k_{21}[CH_4]) \gg k_{17}[OH][CO] + k_{18}[OH][HCHO]$ gilt näherungsweise:

$$P(O_3)_{\text{Belastet}} \approx 2 \cdot [OH](k_{20i}[VOC_i] + k_{21}[CH_4]) = 2 \cdot [OH] \cdot R_{VOC+CH_4} \quad (9.29)$$

Für die Anzahl der gebildeten Ozonmoleküle pro Abbauschritt gilt hier:

$$n_{O_3} = 1 + \frac{R_{VOC_i} + R_{CH_4}}{R_{VOC_i} + R_{CO} + R_{HCHO} + R_{CH_4}} \approx 1 + \frac{R_{VOC} + R_{CH_4}}{R_{VOC} + R_{CH_4}} \approx 2$$

Im einfachen Modell der Elementarprozesse eines VOC-Abbauschrittes erzeugt der OH -Angriff auf einen Kohlenwasserstoff insgesamt zwei Ozonmoleküle⁴³. In Gleichung 9.30 a – f ist der Reaktionsablauf schematisch dargestellt [National Research Council 1991]. Der Angriff eines OH -Radikals auf einen Kohlenwasserstoff (RH) ist in 9.30a beschrieben, wobei R den Alkylrest eines Alkans darstellt. Die schnelle Reaktion mit Sauerstoff ($k > 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Moleküle}^{-1} \text{ s}^{-1}$) führt zu einem Alkylperoxiradikal (RO_2), welches die Generierung des ersten Ozonmoleküls durch die Reaktion mit NO einleitet (9.30c). Die Entstehung eines zweiten Ozonmoleküls wird durch die schnelle Reaktion eines entstandenen Alkoxyradikals (RO) mit Sauerstoff initiiert, wobei ein HO_2 -Radikal und ein Aldehyd oder Keton entsteht ($R'CHO$). Aus $R'CHO$ selbst können zusätzliche Ozonmoleküle gebildet werden und so zu einer weiteren Erhöhung der Ozonproduktion aus dem Kohlenwasserstoffabbau beitragen.



Fazit:

- Es konnte gezeigt werden, dass für belastete Bedingungen wichtige Schlüsselgrößen der troposphärischen Ozonbildung ($P(O_3)$ und n_{O_3}) bereits aus einem einfachen Steady-State-Modell ableitbar sind.
- Die Reaktivität des VOC-Mixes ist dabei der dominierende Faktor für das Ausmaß der Oxidantienbildung.

⁴³ Diese Ableitung ist eine starke Vereinfachung des realen Kohlenwasserstoffabbaus. Tatsächlich können infolge der Abbauprozesse der entstandenen Aldehyde oder interne Zerfallsprozesse größerer RO -Radikale in Konkurrenz zur Reaktion von RO mit O_2 durchaus mehr als zwei Ozonmoleküle pro Kohlenwasserstoffabbau entstehen.

9.3 Beschreibung der photochemischen Umwandlungsprozesse durch das Boxmodell MCM-3

Die Version 3.1 des Master Chemical Mechanism [Jenkin et al. 2003] besteht aus ca. 4.500 chemischen Spezies und mehr als 12.600 chemischen Reaktionen. Beim MCM-Mechanismus wird angestrebt, das vorhandene Wissen auf dem Gebiet der atmosphärischen Chemie für die wichtigsten *VOCs* (125 Einzelsubstanzen) in möglichst expliziten Abbaumechanismen zusammenzufassen. Der Code von MCM-3 dient als Eingangsgröße für das numerische Differentialgleichungs-Lösungspaket FACSIMILE [Curtis und Sweetenham 1987].

Im Laufe der vergangenen Jahre wurden verschiedene Entwicklungsstufen des MCM zur Simulation gemessener Spurengas- und Radikalkonzentrationen unter unterschiedlichen Belastungsbedingungen verwendet. [Mihelcic et al. 2003] konnten anhand des Vergleichs gemessener und berechneter Radikalkonzentrationen von *OH*, *HO₂* und *RO₂* zeigen, dass der MCM-Mechanismus im Regime höherer *NO_x*-Konzentrationen (*NO_x* > 5 ppb) relativ gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Modell erzeugt und lediglich leichte Überschätzungen im Bereich von 10-20 % produziert. Als Basis für die Modellierung diente der BERLIOZ-Datensatz, der im Sommer des Jahres 1998 am Messort Papsthum aufgenommen wurde [Volz-Thomas et al. 2003]. Neuere Untersuchungen der Radikalbilanzen unter Bedingungen hoher Reaktivität ($R \approx 25 \text{ s}^{-1}$), niedriger Stickoxidkonzentrationen (*NO* ≤ 0,25 ppb) und hoher Strahlungsintensitäten, wie sie im Sommer 2007 im Pearl-River-Delta (China) gemessen wurden, zeigen dagegen bedeutende Abweichungen zwischen gemessenen und vom Modell berechneten *OH*-Konzentrationen. Diese Ergebnisse lassen auf bisher unbekannte Recycling-Prozesse schließen, welche *HO₂* zu *OH* rezyklieren, ohne dass *NO* an diesem Prozess beteiligt ist [Hofzumahaus et al. 2009].

9.3.1 Anwendungsbeispiel: Der Münchener Immissionsdatensatz

Im Rahmen dieser Arbeit wird als erstes Anwendungsbeispiel die Modellierung der Photooxidantienbildung anhand des Münchener Immissionsdatensatz [Kern et al. 1998] dargestellt. Ziel dieser Untersuchungen ist der Vergleich der Resultate der MCM-Modellierung mit den abgeleiteten Zusammenhängen aus den Steady-State-Betrachtungen (vgl. Kapitel 9.2).

Die Messungen der *VOCs*, der Stickoxide und von Formaldehyd wurden mit dem gleichen Messlabor des ICG-2 (jetzt IEK-8) des Forschungszentrums Jülich

durchgeführt, welches auch beim BERLIOZ-Experiment eingesetzt worden ist. Im Unterschied zum BERLIOZ-Experiment war das Münchener Experiment allerdings als reine Immissions-Messkampagne angelegt, so dass hier keine gemessenen Radikalkonzentrationen zur Verfügung stehen.

Im Jahre 1996 wurde vom Forschungszentrum Jülich in Zusammenarbeit mit der BMW AG eine Immissions-Messkampagne in München am Mittleren Ring durchgeführt [Kern et al. 1998]. Ziel dieser Untersuchungen war die Bestimmung charakteristischer Emissionsprofile des Straßenverkehrs und ihrer Auswirkungen auf die Ozonbildung in der Troposphäre unter Bedingungen sommerlicher Ozonepisoden. Das mit VOC -, NO_x -, Formaldehyd- und Meteorologiemesstechnik ausgerüstete mobile Messlabor des ICG-2 wurde im Zeitraum zwischen dem 15.03.1996 und 04.04.1996 an der Garmischer Straße eingesetzt und war in einer Entfernung von ca. 100 m vom Fahrbahnrand entfernt platziert. Die Mittelwerte der Messungen für Werktage zwischen 5:00 Uhr und 21:00 Uhr für den Windsektor „Mittlerer Ring“ sind im Anhang 1 tabellarisch aufgelistet.

Für die MCM-Modellierung der Münchener Immissionsdaten wurden folgende Rahmenbedingungen gewählt: Die Startwerte spannen für die VOC -Startwerte einen Bereich vom 0,01-fachen bis zum 20-fachen der in München gemessenen Konzentrationen (vgl. Anhang 1) auf, wobei auf eine Dekade je 16 logarithmisch äquidistant verteilte Faktoren entfallen (d.h. $1,0 / \sqrt[16]{10} / \dots / 10,0$). Im Falle von NO_x wird ein Variationsbereich der Startwerte gewählt, der vom 0,01-fachen bis zum 10-fachen der in München gemessenen Konzentrationen liegt.

Für CH_4 wurde eine von den VOC - und NO_x -Startkonzentrationen unabhängige Konzentration von 1,9 ppm angesetzt. Für CO wurde ein Hintergrundwert von $CO_0 = 100$ ppb (für $VOC \rightarrow 0$) gesetzt. Für höhere VOC -Startwerte wurde zu diesem Hintergrundwert von CO ein aus experimentellen Daten abgeleiteter Faktor addiert, welcher mit dem Verhältnis aus VOC -Reaktivität R_{VOC} und der in München [Kern et al. 1998] gemessenen mittleren Reaktivität ($R_{VOC-München} \approx 6s^{-1}$) skaliert:

$$CO(VOC) = CO_0 + 60ppb \cdot \left(\frac{R_{VOC}}{R_{VOC-München}} \right) \quad (9.31)$$

Es wurden der Münchener Sonnenstand des 21. Juni (wolkenfrei) verwendet und die parametrisierten Photolyseraten des MCM-3-Modells herangezogen. Als Startzeit wurde 13:00 MEZ gewählt, die Simulationsdauer betrug 600 s. Auf diese Weise war sichergestellt, dass die Gleichgewichtseinstellung sowohl für den photostationären Zustand als auch für die schnellen Radikalprozesse erreicht ist.

Aus Abbildung 99 erkennt man, dass die photochemische Ozonproduktion $P(O_3)$ allein über die Reaktionen von HO_2 - und RO_2 -Radikalen mit NO gesteuert wird. Sie ist in erster Näherung bestimmt durch die Rate, mit der Peroxiradikale NO zu NO_2 aufoxidieren [Volz et al. 1988, Kleinmann et al. 1995].

$$P(O_3) = [NO] \cdot (k_{15}[HO_2] + k_{19i}[RO_2]) = L_{HO_2, RO_2} \quad (9.9)$$

Da in dieser Näherung weitere Reaktionspfade der HO_2 - und RO_2 -Radikale vernachlässigt wurden⁴⁴, ist GL (9.7) als obere Grenze der photochemischen Ozonproduktionsrate zu betrachten.

9.3.2 Vergleiche von verschiedenen gemessenen und berechneten Ozonproduktionsraten

In einem ersten Schritt wurden die mittels MCM-3.1 für München nach (9.9) berechneten Ozonproduktionsraten mit gemessenen und berechneten Ozonproduktionsraten aus anderen Kampagnen [Mihelcic et al. 2003] verglichen. Abbildung 100 (aus: [Mihelcic et al. 2003], Abbildung 7) zeigt Messungen der Ozonproduktionsrate, ermittelt aus direkten Messungen von HO_2 und der Summe RO_2 mit Hilfe der Matrix-Isolations- und Elektronen-Spin-Resonanz-Spektroskopie (MISR) [Mihelcic et al. 1985, Mihelcic et al. 1990, Mihelcic et al. 1993].

Die von Mihelcic et al. veröffentlichten Messungen zur experimentellen Bestimmung der Ozonproduktionsrate als Funktion der NO -Konzentration unterstreichen die Nicht-Linearität der Ozonproduktion. Mihelcic et al. haben das Maximum der Ozonproduktion bei NO -Konzentrationen zwischen 0,1 und 1 ppb beobachtet. Es wurden höchste Ozonproduktionsraten von ca. 10 ppb/h gefunden.

⁴⁴ Dies gilt sowohl für den Reaktionspfad, mit dem aus höheren Peroxiradikalen organische Nitrate gebildet werden wie auch für die Verluste von HO_2 und RO_2 infolge von Reaktionen mit sich selbst beziehungsweise untereinander.

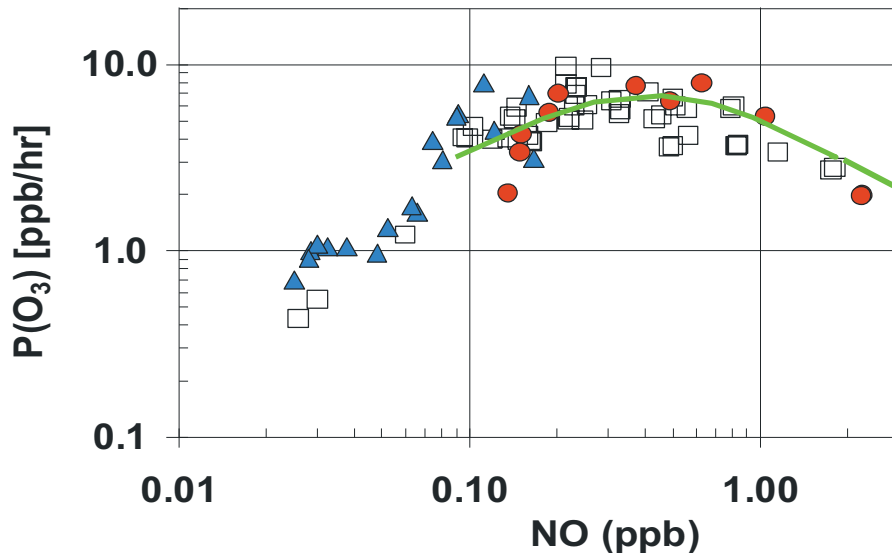


Abbildung 100: Vergleich der Ozonproduktionsraten, berechnet aus gemessenen Radikalkonzentrationen verschiedener Kampagnen auf dem Schauinsland (Sommer 1989, 1990, 1992 und 1994 Quadrate); aus Izania, Teneriffa (1994, Dreiecke); die roten Punkte geben die gemessenen $P(O_3)$ -Werte aus der BERLIOZ-Kampagne (20.07.1998 und 21.07.1998) wieder. (aus: [Mihelcic et al. 2003]). Die Daten repräsentieren 30 min-Mittelwerte und sind als Funktion der gleichzeitig gemessenen NO -Konzentration aufgetragen. Berücksichtigt wurden ausschließlich Tageswerte mit $j(NO_2) > 0,004 \text{ s}^{-1}$. Zusätzlich eingetragen (grüne Linie) wurden die $P(O_3)$ -Resultate der MCM-Modellierung des Münchener Datensatzes.

- Für den Münchener Immissionsmix wurden bei den MCM-Modellierungen die Startkonzentrationen von NO ($0,03 \text{ ppb} \leq NO_0 \leq 40 \text{ ppb}$) bei konstanter VOC -Konzentration von 70 ppbC (entspricht 3 s^{-1}) variiert. In allen Fällen wurde die gemessenen NO - und NO_2 -Werte mit einem gemeinsamen festen Faktor multipliziert und für eine feste Ozonkonzentration von 60 ppb die Einstellung des photostationären Gleichgewichts zugelassen. Für die sich nach einer Modell-Laufzeit von 600 s einstellenden NO -Mischungsverhältnisse wurden die berechneten $P(O_3)$ -Werte in Abbildung 100 dargestellt. In Übereinstimmung mit den experimentellen Resultaten von Mihelcic et al. wurden vom Modell maximale Ozon-Produktionsraten $P(O_3)^{Max}$ für NO -Mischungsverhältnisse zwischen $0,1 \text{ ppb}$ und ca. 1 ppb berechnet.

- Es ist anzumerken, dass sowohl die Verläufe der Ozonbildungsraten als auch die Lage des Maximums als Funktion der NO -Konzentration für die experimentellen Resultate und die Resultate aus den MCM-Rechnungen für München recht gut übereinstimmen. Die experimentell bestimmten $P(O_3)$ -Werte (rote Punkte in Abbildung 87) aus der BERLIOZ-Kampagne ($R_{Gesamt}^{BERLIOZ} \approx 3 \text{ s}^{-1}$, 20.07.1998 und 21.07.1998, aus: [Mihelcic et al. 2003]) liefern mit $P(O_3)^{Max} = 7 - 8 \text{ ppb/h}$ ähnliche Maxima wie für die Resultate der MCM-Rechnungen von München.

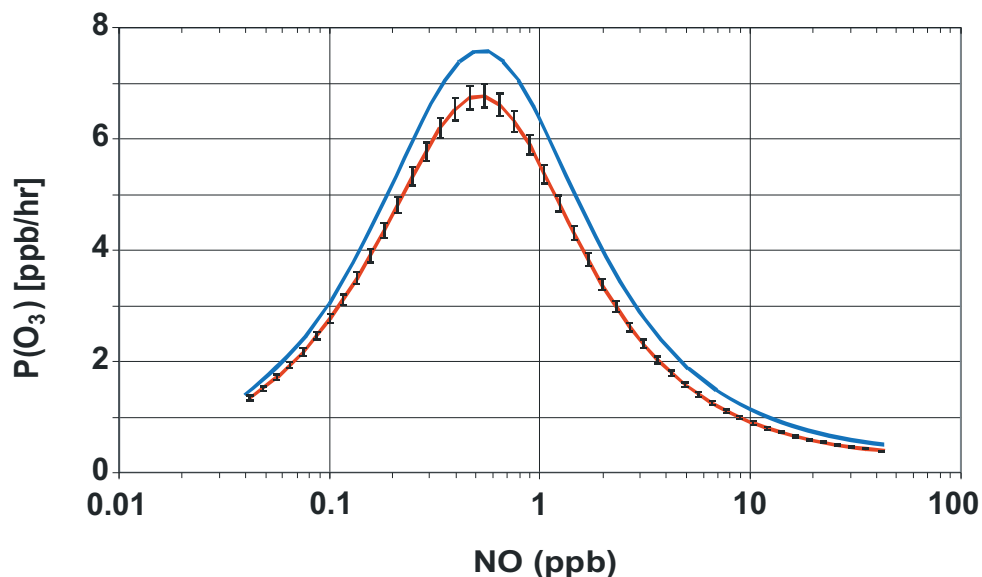


Abbildung 101: Vergleich der mit MCM berechneten Ozonproduktionsraten als Funktion der NO -Konzentration für 6 verschiedene Szenarien: München Innenstadt, Mondeo Kaltstart, Mondeo 124 km/h, Mondeo 28 km/h, Augsburg und ECHO-Kampagne 2003. Wegen der geringen Unterschiede wurde für alle 5 anthropogenen Szenarien der Mittelwert zusammen mit seiner $1-\sigma$ -Standardabweichung dargestellt (rote Linie und Fehlerbalken). Der ECHO-Datensatz zeigt für die gewählte gleiche Gesamtreaktivität von 3 s^{-1} bei gleichem NO -Wert ein um etwa 15 % höheres Maximum für $P(O_3)$ als der Mittelwert der anthropogen geprägten Mixe. In allen Fällen wurde die VOC -Konzentrationen so umgerechnet, dass gleiche Gesamtreaktivitäten von 3 s^{-1} vorlagen. Die zugrunde liegenden Datensätze sind in den Anhängen 1 bis 6 aufgelistet. Die meteorologischen Rahmenbedingungen entsprechen in allen Fällen denen in Abschnitt 9.3.2.1).

Die Resultate der MCM-Modellierung für den Münchener Datensatz wurden mit den Modellergebnissen für eine Reihe anderer Datensätze verglichen (ECHO Kampagne 2003 [Mittermaier und Klemp 2004], Augsburg [Mannschreck et al. 2002], Mondeo-Kaltstart, Mondeo 28 km/h und Mondeo 124 km/h). Die zugrunde liegenden Datensätze sind in Anhang 2 – 6 aufgeführt.

Für alle 6 Datensätze wurde die Abhängigkeit der Ozonproduktionsrate $P(O_3)$ von der NO – Konzentration über einen weiten Bereich berechnet, wobei in allen Fällen eine Gesamtreaktivität von $R_{Gesamt} \approx 3,2 \text{ s}^{-1}$ vorgegeben wurde.

Abbildung 101 zeigt für alle 6 betrachteten Datensätze die Abhängigkeit der Ozonproduktionsrate von der herrschenden NO – Konzentration.

- Alle 6 Emissions-Mixe zeigen die gleiche Abhängigkeit der Ozonproduktionsrate $P(O_3)$ von der herrschenden NO -Konzentration mit maximalen Werten bei ca. 0,5 ppb.
- Die für die MCM-Modellierungen gefundenen maximalen Ozonproduktionsraten $P(O_3)$ liegen für alle anthropogenen Mixe bei $(6,5 \pm 0,2) \text{ ppb/h}$.
- Im Falle des biogen dominierten ECHO-Mixes wurde eine um ca. 15 % höherer Maximalwert für $P(O_3)$ gefunden.

Fazit: In allen Modellläufen erweist sich bei gleicher Gesamtreaktivität die Lage des $P(O_3)$ -Maximums als Funktion der NO -Konzentration als nahezu Mix-unabhängige Größe. Bei sehr kleinen NO -Konzentrationen mangelt es im photochemischen System am Reaktionpartner der HO_2 -Radikale, um genügend effizient OH zurückzubilden. Im Bereich hoher Stickoxidkonzentrationen werden dem System durch die Reaktion von OH mit NO_2 (GL 9.6) die für den VOC – Abbau nötigen OH - Radikale zunehmend entzogen, so dass die Ozonbildungsrate mit wachsender Stickoxidkonzentration immer weiter absinkt.

9.3.3 Darstellung wichtiger Einflußgrößen für die Ozonproduktion

Die im Abschnitt 9.2 für einen einfachen Steady-State-Ansatz dargestellten Zusammenhänge zwischen (R, OH) und Ozonproduktionsrate $P(O_3)$ sollen nun anhand der Resultate der MCM-Modellierungen nachvollzogen werden. Hierbei wird besonderes Augenmerk auf den Bereich mit maximaler Ozonbildung ($P(O_3)^{Max}$) gelegt, dessen zugehörige NO -Konzentrationen von etwa 0,1 bis einem ppb durchaus typisch für ländliche Hintergrundgebiete Mitteleuropas sind (siehe z. B. [Volz et al. 2003, Mannschreck 2001, Schmitz et al. 1997]).

Wie in weiteren Verlauf dieses Kapitels gezeigt wird, besitzt der NO – Wert mit maximaler Ozonbildung ($P(O_3)^{Max}$) einige charakteristische Eigenschaften, welche im Folgenden näher beschrieben werden sollen:

- Der $P(O_3)^{Max}(NO)$ -Wert trennt den Bereich der VOC – Limitierung von dem der NO – Limitierung.
- Der NO – Wert mit maximaler Ozonbildung fällt zusammen mit dem für den maximalen OH – Wert.

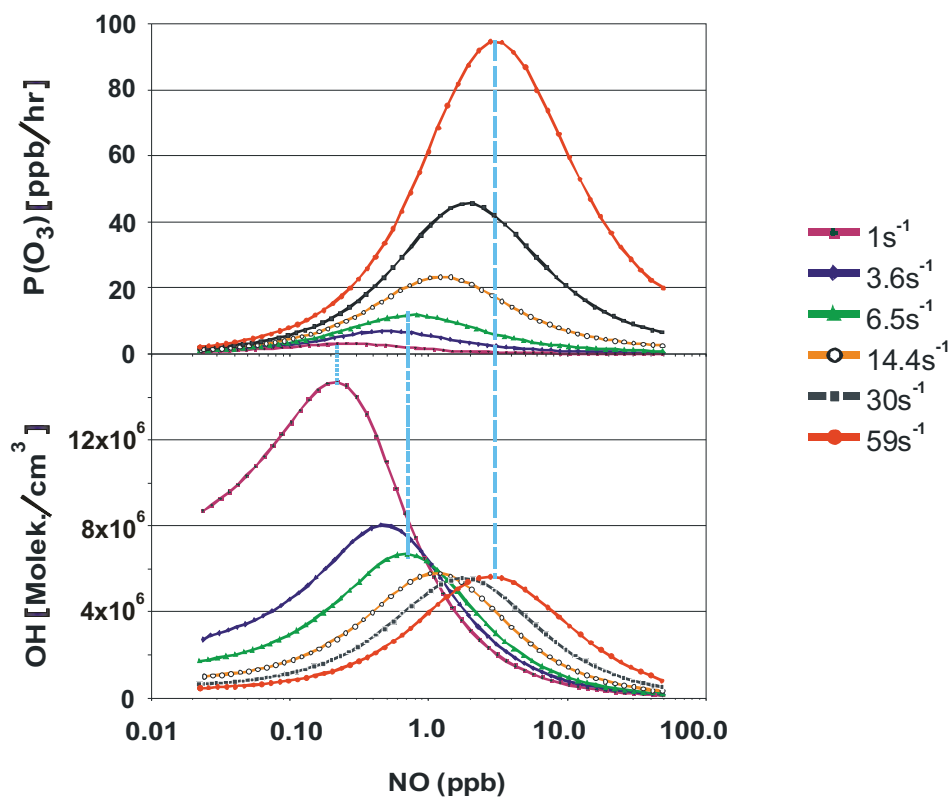


Abbildung 102: Vergleich der Resultate der MCM-Modellierungen des Münchener Mixes für OH und $P(O_3)$ als Funktion der NO – Konzentration. Wachsende Reaktivitäten ($0,9 \text{ s}^{-1} < R_{Gesamt} < 58,3 \text{ s}^{-1}$) liefern unterschiedliche $P(O_3)$ -Verläufe mit ansteigenden $P(O_3)^{Max}$ -Werten, wohingegen mit wachsender Reaktivität OH -Verläufe mit absinkenden OH -Maxima gefunden werden. Die gestrichelten Linien verbinden für eine feste Reaktivität die jeweiligen Maxima für $P(O_3)$ und für OH . Mit wachsender Reaktivität verschieben sich die Maxima für $P(O_3)$ und für OH in gleichem Ausmaß hin zu größeren NO -Werten.

Der Verlauf und die Höhe von $P(O_3)^{Max}$ sind atmosphärenchemisch von erheblichen Interesse, zumal grundsätzlich jede Luftmasse, in welche anthropogene Emissionen

eingetragen wurden, im Laufe der Zeit infolge von Durchmischungsprozessen und photochemischem Abbau den Bereich des Maximums der Ozonproduktion erreicht und überschritten haben muß, wenn sie zu einem späteren Zeitpunkt die Eigenschaften einer atmosphärischen Hintergrundatmosphäre besitzt.

Als Beispiel für einen anthropogenen Mix wurde der Münchener Mix ausgewählt. Für verschiedene Reaktivitäten wurden die Verläufe von $P(O_3)$ und OH als Funktion der NO -Konzentration untersucht. Abbildung 102 zeigt die Resultate der MCM-Modellierungen für den Münchener Innenstadtmix.

- Wachsende Reaktivitäten ($1 \text{ s}^{-1} < R_{\text{Gesamt}} < 59 \text{ s}^{-1}$) liefern unterschiedliche $P(O_3)$ -Verläufe mit ansteigenden $P(O_3)^{\text{Max}}$ -Werten.
- Für gleiche Reaktivitäten treten die Maxima der $P(O_3)$ - und OH -Verläufe bei gleichen NO -Konzentrationen auf. Wachsende Reaktivitäten führen zu gleichartigen Verschiebungen der $NO(P(O_3)^{\text{Max}})$ - bzw. $NO(OH^{\text{Max}})$ -Werte.

Im Folgenden soll eine Erklärung für die mit wachsender Reaktivität (R) in Abbildung 102 auftretende Verlagerung von $NO[P(O_3)^{\text{Max}}]$ von etwa 0,35 ppb NO bei kleinsten Gesamt-Reaktivitäten hin zu höheren NO -Werten gegeben werden. Für die in München gemessenen VOC -Konzentrationen ($140 \text{ ppbC} \equiv$ einer Reaktivität von etwa 6 s^{-1}) liegen die berechneten $NO[P(O_3)^{\text{Max}}]$ -Werte bei etwa 0,8 ppb. Die mit steigender Reaktivität auftretende Verlagerung von $NO[P(O_3)^{\text{Max}}]$ ist das Resultat der Abhängigkeit von $P(O_3)$ von der HO_x -Produktionsrate ($HO_x = OH + HO_2 + RO_2$) und der herrschenden NO -Konzentration [Kleinmann et al 1997, Thornton et al 2002]. Kleinmann et al. unterscheiden dabei NO_x -limitierte Bedingungen und VOC -limitierte Bedingungen für $P(O_3)$, je nachdem, ob $\frac{\partial(P(O_3))}{\partial(NO)}$ größer oder kleiner als null ist (vgl. auch Abbildung 101). Es gilt:

$$\text{NO}_x\text{-limitiert: } \frac{\partial(P(O_3))}{\partial(NO)} > 0 \quad (9.32a)$$

$$\text{VOC-limitiert: } \frac{\partial(P(O_3))}{\partial(NO)} < 0 \quad (9.32b)$$

- Im NO_x –limitierten Bereich wird $P(O_3)$ durch das zur Verfügung stehende NO begrenzt und $P(O_3)$ steigt wegen $P(O_3) \propto (HO_2 + RO_2) \cdot NO \equiv RO_x \cdot NO$ proportional zur NO -Konzentration an. Aus diesem Grunde wird im Folgenden anstelle des Begriffs NO_x –Limitierung der konsequenterweise die Bezeichnung NO –Limitierung verwendet. In diesem Bereich begrenzen die Selbst-Reaktionen der RO_x -Radikale untereinander (vgl. GLn 9.22', 9.23 und 9.24) die RO_x -Konzentrationen, da diese ganz überwiegend für den Kettenabbruch der RO_x -Rezyklierung verantwortlich zeichnen.
- Im Bereich der VOC –Limitierung sinkt die Bedeutung der RO_x -Selbstreaktionen für den Kettenabbruch zugunsten des Einflusses von GLn 9.22 und 9.19a (HNO_3 -Bildung und Nitrat-Bildung) immer weiter ab. Das bedeutet, dass sich bei steigender VOC -Reaktivität die Dominanz der Reaktion $OH + NO_2 \longrightarrow HNO_3$ auf einen Bereich verschiebt, welcher erst bei höheren NO -Werten auftritt. Somit dominiert bis hin zu jetzt größeren NO -Werten die Reaktionen von $OH + VOC$. Gleichzeitig gilt die Beziehung (9.12') mit $P(O_3)^{Max} = OH^{Max} \cdot R_{VOC}$. Somit verschiebt sich $P(O_3)^{Max}$ mit wachsender Reaktivität hin zu größeren NO -Werten. Da (9.12') eine Proportionalität zwischen $P(O_3)^{Max}$ und OH^{Max} festlegt, verschiebt sich auch das Maximum der OH -Konzentration mit wachsender Reaktivität hin zu größeren NO -Werten.

9.3.3.1 RO_2/HO_2 -Verhältnisse

Das RO_2 / HO_2 -Verhältnis ist eine wichtige Kenngröße eines Mixes, weil es bei der photochemischen Umsetzung die Zahl der gebildeten O_3 -Moleküle bestimmt.

Der einfache Steady-State-Ansatz (Abschnitt 9.2) liefert für RO_2 und HO_2 :

$$d[HO_2]/dt = 0 = k_{17}[OH][CO] + k_{18}[OH][HCHO] + k_{19i}[RO_2][NO] + 2J_{HCHO}[HCHO] - k_{15}[HO_2][NO] - k_{24}[RO_2][HO_2] - k_{23}[HO_2][HO_2] \quad (9.7')$$

$$d[RO_2]/dt = 0 = k_{20i}[OH][VOC] + k_{21}[OH][CH_4] - k_{19i}[RO_2][NO] - k_{24}[RO_2][HO_2] \quad (9.8')$$

Unter Vernachlässigung der Radikal-Radikal-Rekombinationsterme⁴⁵ ergibt sich durch Auflösung von (9.8') nach $[OH]$ und Einsetzen in (9.7') und weiterer Umformung für das Verhältnis von RO_2 / HO_2 :

$$\left(\frac{[RO_2]}{[HO_2]} \right)^{SteadyState} \approx \frac{\left(\frac{k_{15}}{k_{19}} \right)}{\left(\frac{k_{17}[CO] + k_{18}[HCHO] + (2 \cdot j_{HCHO(R)} \cdot [HCHO]) / [OH]}{k_{20i}[VOC_i]} + 1 \right)} \quad (9.36)$$

Die aus der Steady-State-Betrachtung abgeleitete Beziehung (9.36) besitzt die nützliche Eigenschaft, für eine erste Abschätzung des RO_2 / HO_2 -Verhältnisses lediglich die Startkonzentrationen von $[CO]$, $[HCHO]$, $[VOC_i]$ zu benötigen. Es zeigt sich, dass unter Münchener Innenstadtbedingungen für einen anthropogen dominierten Mix (München-Innenstadt) mit relativ niedrigen $HCHO$ -Anteilen der Beitrag des „radikalischen“ Kanals (GL 9.19) der Formaldehyd-Photolyse $j_{HCHO(R)}$ in (9.36) nur zu einer geringen Änderung im $(RO_2 / HO_2)^{SteadyState}$ führt. Es gilt in guter Näherung:

$$k_{18}[HCHO] \approx (2 \cdot j_{HCHO(R)} \cdot [HCHO]) / [OH],$$

so dass in (9.36) der Nenner des Ausdrucks

$$k_{18}[HCHO] + (2 \cdot j_{HCHO(R)} \cdot [HCHO]) / [OH] \cong 2 \cdot k_{18}[HCHO]$$

vereinfacht werden kann

⁴⁵ In Abschnitt 9.2 wurde darauf hingewiesen, dass der Gültigkeitsbereich für die Vernachlässigung der Radikal-Rekombinationsterme wegen der Forderung $(k_{15}[HO_2][NO] + k_{19}[RO_2][NO]) \gg (k_{24}[RO_2][HO_2] - k_{23}[HO_2][HO_2])$ sich auf den NO -Konzentrationsbereich von $\geq 0,5$ ppb beschränkt. Wegen der Forderung $(k_{15}[HO_2][NO] + k_{19}[RO_2][NO]) \gg (k_{24}[RO_2][HO_2] - k_{23}[HO_2][HO_2])$ liegt der Gültigkeitsbereich für die Vernachlässigung der Radikal-Rekombinationsterme bei NO -Konzentrationen $\geq 0,5$ ppb.

$$\left(\frac{[RO_2]}{[HO_2]} \right)^{SteadyState} \approx \frac{\left(\frac{k_{15}}{k_{19}} \right)}{\left(\frac{k_{17}[CO] + 2 \cdot k_{18}[HCHO]}{k_{20i}[VOC_i]} + 1 \right)} . \quad (9.36')$$

In Abbildung 103 sind für drei synthetische Mixe (Abbildung 103a, Abbildung 103b, Abbildung 103c) und den Münchener Mix (Abbildung 103d) die (RO_2/HO_2) -Verhältnisse aus MCM-Modellierung und aus Steady-State-Ansatz als Funktion der NO -Konzentration aufgetragen. Für beide synthetischen Mixe wurde der VOC-Anteil an der Gesamtreaktivität durch reaktivitätsgleiche Mengen von i-Pentan, Benzol, Isopren bzw. Methan ersetzt.

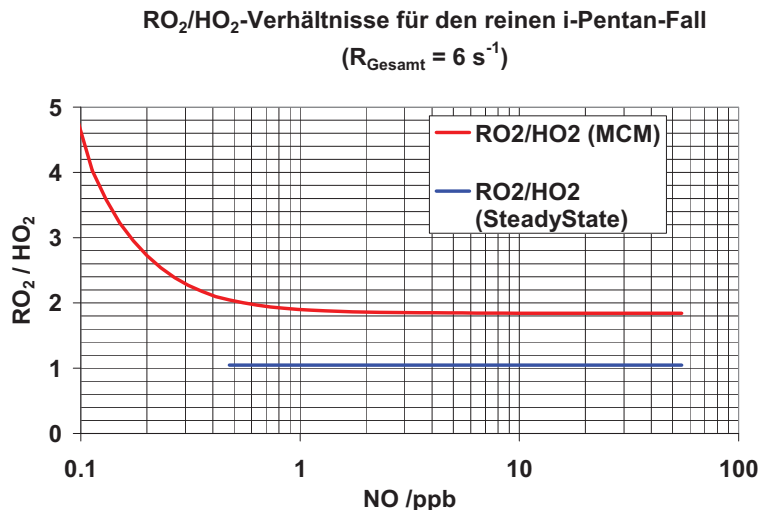


Abbildung 103a: (RO_2/HO_2) -Verhältnisse aus MCM-Modellierung und aus Steady-State-Ansatz als Funktion der NO -Konzentration für den reinen i-Pentan-Fall. Die Gesamtreaktivität des synthetischen Mixes ($R_{Gesamt} = 6 \text{ s}^{-1}$) entspricht dem des Münchener Mixes. Die Modellrechnungen wurden für wolkenfreie Bedingungen, für den 21.06. 13:00 MEZ, die geographischen Bedingungen von München und für eine feste OH-Konzentration von $6 \cdot 10^6 \text{ Molek. cm}^{-3}$ durchgeführt.

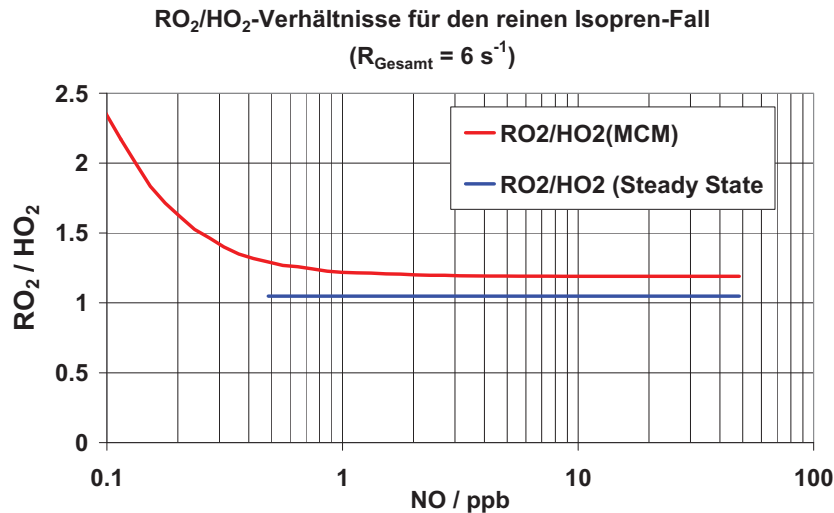


Abbildung 103b: (RO_2/HO_2)-Verhältnisse aus MCM-Modellierung und aus Steady-State-Ansatz als Funktion der NO -Konzentration für den reinen Isopren-Fall. Die Gesamtreaktivität des synthetischen Mixes ($R_{\text{Gesamt}} = 6 \text{ s}^{-1}$) entspricht dem des Münchener Mixes. Die Modellrechnungen wurden für wolkenfreie Bedingungen, für den 21.06. 13:00 MEZ, die geographischen Bedingungen von München und für eine feste OH-Konzentration von $6 \cdot 10^6 \text{ Molek. cm}^{-3}$ durchgeführt.

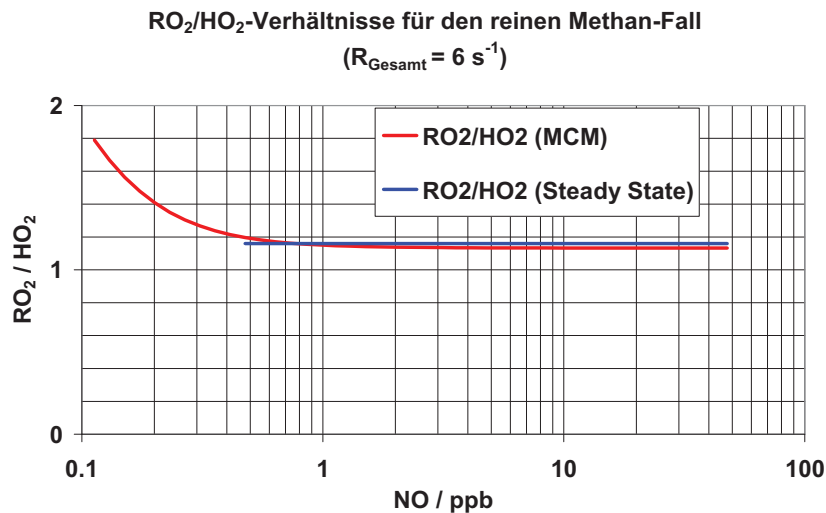


Abbildung 103c: (RO_2/HO_2)-Verhältnisse aus MCM-Modellierung und aus Steady-State-Ansatz als Funktion der NO -Konzentration für den reinen Methan-Fall. Die Gesamtreaktivität des synthetischen Mixes ($R_{\text{Gesamt}} = 6 \text{ s}^{-1}$) entspricht dem des Münchener Mixes. Die Modellrechnungen wurden für wolkenfreie Bedingungen, für den 21.06. 13:00 MEZ, die geographischen Bedingungen von München und für eine feste OH-Konzentration von $6 \cdot 10^6 \text{ Molek. cm}^{-3}$ durchgeführt.

Es zeigt sich, dass für den i-Pentan-Mix (Abbildung 103a) über den gesamten Variationsbereich⁴⁶ von NO für die MCM-Resultate $((RO_2 / HO_2)_{MCM}^{i-Pentan} \approx 1,8)$ signifikant höhere (RO_2 / HO_2) -Verhältnisse gefunden werden als für den Steady-State-Ansatz (9.36'): $(RO_2 / HO_2)_{Steady-State}^{i-Pentan} \approx 1)$. Im Falle eines reinen Isopren-Mixes (Abbildung 103b) ergibt sich ebenfalls ein höherer Wert für $((RO_2 / HO_2)_{MCM}^{Isopren} \approx 1,2)$ als für den Steady-State-Ansatz. Beim reaktivitätsgleichen VOC-Mix aus Methan (Abbildung 103c) werden hingegen über den gesamten Gültigkeitsbereich des Steady-State-Ansatzes ($NO \geq 0,5$ ppb, vgl. Fußnote 45) nahezu identische (RO_2 / HO_2) -Verhältnisse wie für die MCM-Modellierung ermittelt, so dass gilt: $((RO_2 / HO_2)_{Steady-State}^{CH_4} \approx (RO_2 / HO_2)_{MCM}^{CH_4} \approx 1)$. Die Ursache für diese Unterschiede besteht in der Abweichung der RO_2 -Bildungseffizienz beim VOC -Abbau über OH -Radikale vom Wert eins, welche für längerkettige $VOCs$ zur Erzeugung von mehr als einem RO_2 -Radikal pro Abbauschritt führt.

Beim Abbau von Methan wird hingegen genau ein Methylperoxiradikal (und ein HO_2 -Radikal) pro Abbauschritt über OH gebildet (vgl. GL 9.27 a-g). Für Methan sind dabei sowohl die Nitratbildung als auch die zusätzliche Bildung von HO_2 durch $HCHO$ -Photolyse des während der Modellierungsdauer gebildeten Formaldehyds vernachlässigbar. Somit bestimmen im Bereich $NO \geq 0,5$ ppb allein die Reaktivität von Methan und die Abbauraten der HO_2 - und der Methylperoxi-Radikale mit NO (GL 9.15 und GL 9.19) das (RO_2 / HO_2) -Verhältnis, so dass die Resultate aus MCM-Modellierung und Steady-State-Ansatz im Falle des CH_4 -Mixes nahezu identisch sind.

Neuere experimentelle Resultate von Kammermessungen [Volkamer et al. 2001] zeigen, dass beim Abbau von Aromaten deutlich mehr HO_2 - als RO_2 -Radikale gebildet werden. Die Resultate dieser Untersuchungen wurden in Version 3.1 des MCM-Codes implementiert [Bloss et al. 2005]. In Abbildung 103d sind als Beispiel die Ergebnisse der $(RO_2 / HO_2)_{MCM}^{Benzol}$ -Verhältnisse als Funktion der NO -Konzentration dargestellt. Zum Vergleich wurde die entsprechenden Resultate des Steady-State-Ansatzes angegeben (deren Wert gemäß GL. 9.36' unabhängig von der Art des Kohlenwasserstoffes ist).

⁴⁶ In Abschnitt 9.2 wurde darauf hingewiesen, dass der Gültigkeitsbereich für die Vernachlässigung der Radikal-Rekombinationsterme wegen der Forderung $(k_{15}[HO_2][NO] + k_{19i}[RO_2][NO]) \gg (k_{24}[RO_2][HO_2] - k_{23}[HO_2][HO_2])$ sich auf den NO -Konzentrationsbereich von $\geq 0,5$ ppb beschränkt.

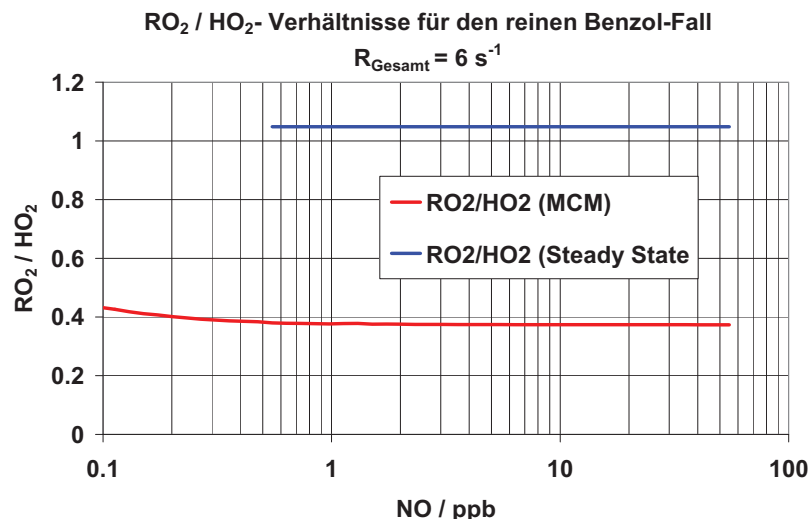


Abbildung 103d: (RO_2 / HO_2)-Verhältnisse aus MCM-Modellierung und aus Steady-State-Ansatz als Funktion der NO -Konzentration für den reinen Benzol-Fall. Die Gesamtreaktivität des synthetischen Mixes ($R_{Gesamt} = 6 \text{ s}^{-1}$) entspricht dem des Münchener Mixes. Die Modellrechnungen wurden für wolkenfreie Bedingungen, für den 21.06. 13:00 MEZ, die geographischen Bedingungen von München und für eine feste OH -Konzentration von $6 \cdot 10^6 \text{ Molek. cm}^{-3}$ durchgeführt.

Im Falle des realen Münchener Mixes liefert der Vergleich zwischen MCM-Modellierung und Steady-State-Ansatz sehr ähnliche Resultate (vgl. Abbildung 103e). Die nahezu identischen RO_2 / HO_2 -Verhältnisse beim Münchener Mix von $(RO_2 / HO_2)_{MCM}^{München}$ und $(RO_2 / HO_2)_{SteadyState}^{München}$ sind das Resultat eines komplexen Zusammenspiels verschiedener Einflüsse: Zum einen steigen die RO_2 -Verluste infolge Nitratbildung mit wachender C-Zahl an, andererseits werden mit höherer C-Zahl gegenüber dem Methan-Fall relativ erhöhte RO_2 -Ausbeuten postuliert. Die Absenkung des $(RO_2 / HO_2)_{MCM}^{München}$ -Verhältnisses auf einen Wert kleiner eins wird allerdings in erster Linie durch die Anteil der Aromaten (ca. 25 %) und von CO (ca. 30 %) an der Gesamtreaktivität verursacht.

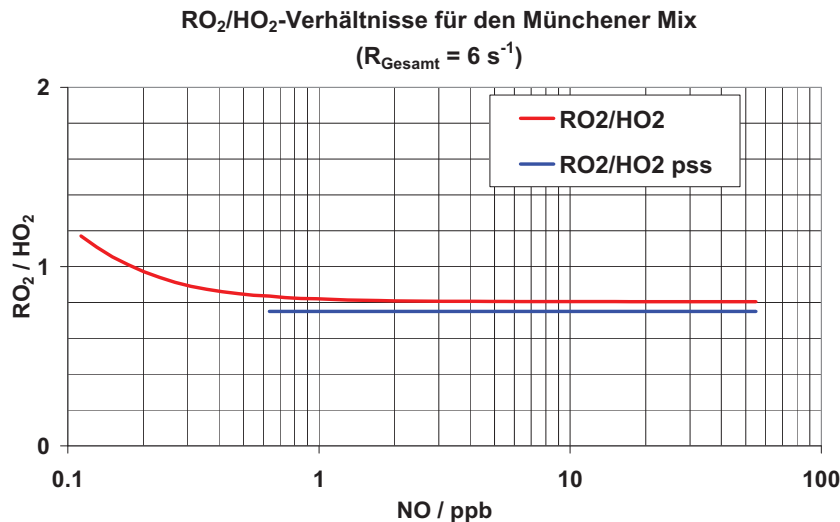


Abbildung 103e: (RO_2 / HO_2)-Verhältnisse aus MCM-Modellierung und aus Steady-State-Ansatz als Funktion der NO -Konzentration für den Münchener Mix ($R_{\text{VOC}} = 4,4 \text{ s}^{-1}$) und CO ($R_{CO} = 1,3 \text{ s}^{-1}$) und $R_{CH_4} = 0,3 \text{ s}^{-1}$, d. h. ($R_{\text{Gesamt}} = 6 \text{ s}^{-1}$). Die Modellrechnungen wurden für wolkenfreie Bedingungen, für den 21.06. 13:00 MEZ, die geographischen Bedingungen von München und für eine feste OH -Konzentration von $6 \cdot 10^6 \text{ Molek. cm}^{-3}$ durchgeführt.

Als Gemeinsamkeit aller gerechneten Fälle wird ein Anstieg der RO_2 / HO_2 -Verhältnisse für niedrige NO -Konzentration beobachtet. Unterhalb einer NO -Konzentration von ca. 0,3 ppb werden (Abbildung 103 a – e) in unterschiedlichen Ausmaß ansteigende RO_2 / HO_2 -Verhältnisse gefunden. Die entscheidende Ursache für die mit sinkender NO -Konzentration ansteigenden RO_2 / HO_2 -Verhältnisse sind die für RO_2 und HO_2 unterschiedlichen Verluste infolge der hier dominierenden Radikal-Radikalreaktionen (Gl. 9.23 und Gl. 9.24). Im Mittel reagieren dabei die HO_2 -Radikale deutlich schneller als die RO_2 -Radikale, so dass ansteigende RO_2 / HO_2 -Verhältnisse beobachtet werden.

Für größere NO -Konzentrationen werden hingegen in allen Fällen konstante (allerdings für die einzelnen Substanzen individuell verschiedene) RO_2 / HO_2 -Verhältnisse gefunden, da hier die Umsätze praktisch ausschließlich über ihre Reaktionen mit NO bestimmt werden.

Einen Vergleich zwischen gemessenen RO_2 / HO_2 -Verhältnissen und MCM-Modell-Resultaten wurde für zwei Intensivtage während der BERLIOZ-Kampagne durchgeführt [Mihelcic et al. 2003]. Neben den Ergebnissen aus der BERLIOZ-Kampagne sind in Abbildung 104 die RO_2 / HO_2 -Verhältnisse aus weiteren

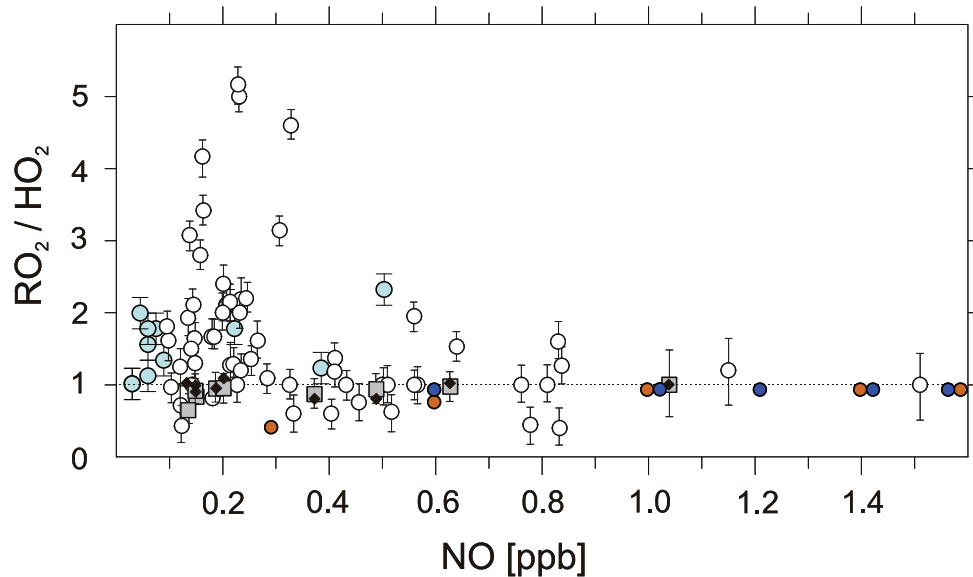


Abbildung 104: Verhältnisse von RO_2 und HO_2 für unterschiedliche NO -Konzentrationen, gemessen mit der MIESR-Methode während verschiedener Feldkampagnen am Schauinsland (Schwarzwald) und auf Teneriffa (1989, 1990, 1992 und 1994) (offene Kreise mit Fehlerbalken) und während der BERLIOZ-Kampagne (Messungen: graue Quadrate; MCM-Modellierungen: schwarze Rauten). (aus: Mihelcic et al. 2003). Die Darstellung wurde ergänzt um die während der Intensivtage der ECHO-Kampagne (19.07.2003 und 20.07.2003) gemessenen RO_2/HO_2 -Verhältnisse (graue Kreise). Die Daten stellen jeweils Mittelwerte für Halbstunden-Intervalle dar und sind selektiert für $j(NO_2) > 0,004 \text{ s}^{-1}$. Die Abbildung wurde ergänzt um die Resultate der in dieser Arbeit durchgeführten Modellierungen der RO_2/HO_2 -Verhältnisse für München Innenstadt (rote Kreise) und für die ECHO-Kampagne (blaue Kreise).

Messkampagnen (Schauinsland im Schwarzwald und Teneriffa) dargestellt. Zusätzlich sind in die Abbildung 104 (aus: [Mihelcic et al. 2003]) die Resultate der der MIESR-Messungen für die Intensivtage der ECHO-Kampagne (19. und 20. Juli 2003) eingetragen. Alle dargestellten RO_2/HO_2 -Verhältnisse wurden selektiert nach $j(NO_2) > 0,004 \text{ s}^{-1}$. Für NO -Konzentrationen unterhalb von 0,4 ppb wurden mit der MIESR-Methode RO_2/HO_2 -Verhältnisse zwischen 0,5 und 5 gemessen. Der Median der Resultate liegt bei 1,5. In nahezu allen Fällen (Schauinsland 1989, 1990, 1992, Teneriffa 1994 und ECHO 2003) werden in Übereinstimmung mit den Modellresultaten von Abb. 103 a - e) relativ erhöhte RO_2/HO_2 -Verhältnisse gemessen. Dies liegt daran, dass mit sinkender NO -Konzentration für RO_2 und HO_2 unterschiedliche Verluste infolge der hier dominierenden Radikal-Radikalreaktionen (Gl. 9.23 und Gl. 9.24) auftreten. Im Mittel reagieren dabei die HO_2 -Radikale

deutlich schneller als die RO_2 -Radikale, so in den meisten Fällen ansteigende RO_2 / HO_2 -Verhältnisse beobachtet werden.

Wenn allerdings deutlich mehr HO_2 - als RO_2 -Radikale gebildet werden, wie es beim Aromatenabbau der Fall ist [Volkamer et al. 2001], kann für aromatenreiche VOC-Mixe der Effekt ansteigender RO_2 / HO_2 -Verhältnisse nahezu vollständig kompensiert werden (vgl. die Resultate der BERLIOZ-Messungen und die gute Übereinstimmung gemessener und berechneter RO_2 / HO_2 -Verhältnisse bei niedrigen NO -Konzentrationen).

Im Gegensatz zum PSS-Ansatz liefert MCM-3.1 (insbesondere auch für einzelne Substanzen) erheblich unterschiedliche RO_2 / HO_2 -Verhältnisse (vgl. Abbildung 103 a – e). Insbesondere zeigen sich hier die Grenzen des PSS-Ansatzes, der die individuellen Unterschiede in den Abbaupfaden nicht zu berücksichtigen vermag.

Bei der Berechnung der Ozonproduktionsrate gemäß GL (8.9) wurden für die verschiedenen RO_2 gleiche Geschwindigkeitskonstanten angesetzt und folgende Näherung verwendet:

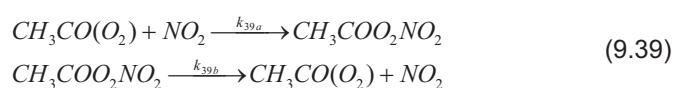
$$P(O_3) = [NO] \cdot (k_1 \cdot [HO_2] + \sum k_{2(i)} \cdot [RO_2]_{(i)}) \approx \\ \approx [NO] \cdot k_1 \cdot [HO_2] + [NO] \cdot k_2 \cdot \sum [RO_2]_{(i)}$$

Tatsächlich unterscheiden sich z. B. die Geschwindigkeitskonstanten $k_{2(i)}$ der Reaktionen von CH_3O_2 und $C_2H_5O_2$ mit NO um 10 – 20 % [Atkinson 2003].

Überdies reagieren die Peroxiacylradikale, wie sie beim Abbau höherer Aldehyde durch OH entstehen, bedeutend schneller mit NO als die übrigen RO_2 -Radikale [Sander et al. 2003].

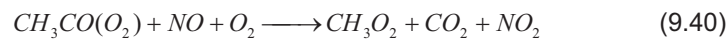


Eine weitere Quelle von Peroxiacylradikalen ist durch das temperaturabhängige Gleichgewicht zwischen Peroxiacylradikalen ($CH_3CO(O_2)$) und Peroxiacetylnitrat ($CH_3COO_2NO_2$) gegeben:



mit $k_{39a} = 1,05 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{Molek. s}^{-1}$ und
 $k_{39b} = 3,4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{Molek. s}^{-1}$

Unter den hier gewählten Bedingungen (wolkenfreie mittägliche Bedingungen und konstante Temperatur) balancieren sich Bildung und thermischer Zerfall von *PAN*, so dass der *PAN*-Zerfall weder als *NO*₂-Quelle noch als *RO*₂-Quelle auftreten kann. Peroxiacylradikale können aber auch mit *NO* unter Bildung von Methylperoxiradikalen reagieren



und auf diese Weise *NO*₂ zurückbilden, ohne Ozon zu zerstören (vgl. Abbildung 99). Eine Überprüfung der vom detaillierten MCM-Modell prognostizierten Werte durch geeignete Kammerstudien unter realen Konzentrationsbedingungen kann wichtige Erkenntnisse über die Richtigkeit der gegenwärtigen chemischen Modellvorstellungen liefern.

9.3.3.2 *RO*₂-Bildungseffizienz α

Für die quantitative Beschreibung der Unterschiede in den (*RO*₂/*HO*₂)-Verhältnissen von MCM und Steady-State ist es nützlich, die Ozonbildungsraten des MCM-Modells mit der des Steady-State-Ansatzes zu vergleichen: Die Ozonbildung im MCM-Modell berechnet sich zu

$$P(\text{O}_3)^{\text{MCM}} = [\text{NO}] \cdot (k_{15}[\text{HO}_2] + k_{19i}[\text{RO}_2]) = k_{15}[\text{NO}][\text{HO}_2]^{\text{MCM}} \cdot \left(1 + \frac{k_{19i}}{k_{15}} \cdot \left(\frac{[\text{RO}_2]}{[\text{HO}_2]} \right)^{\text{MCM}} \right) \quad (9.12'')$$

Der Faktor $1 + \frac{k_{19i}}{k_{15}} \cdot \left(\frac{[\text{RO}_2]}{[\text{HO}_2]} \right)^{\text{MCM}}$ beschreibt dabei die Anzahl der gebildeten Ozonmoleküle pro Abbauschritt. Im MCM-Modell sind stoffspezifische *RO*₂-Bildungsraten pro Abbauschritt größer als eins ebenso implementiert wie die zugehörigen stoffspezifischen Nitratbildungsraten, wobei letztere als Verluste für *RO*₂ zu Buche schlagen.

Beim Steady-State-Ansatz wird hingegen nur genau ein RO_2 – Radikal pro Abbauschritt erzeugt. Somit liegt die Anzahl der gebildeten Ozonmoleküle pro Abbauschritt je nach RO_2 / HO_2 – Verhältnis zwischen eins und maximal zwei.

Die Ozonbildung $P(O_3)^{PSS}$ aus dem Steady-State-Ansatz berechnet sich zu:

$$P(O_3)^{PSS} = [NO] \cdot (k_{15}[HO_2]^{PSS} + k_{19i}[RO_2]^{PSS}) = k_{15}[NO][HO_2]^{PSS} \cdot \left(1 + \frac{k_{19i}}{k_{15}} \cdot \left(\frac{[RO_2]}{[HO_2]} \right)^{PSS} \right) \quad (9.12'')$$

wobei $\left(\frac{[RO_2]}{[HO_2]} \right)^{PSS}$ aus (9.36) errechnet werden kann.

Die beiden Ozonbildungsraten $P(O_3)^{MCM}$ und $P(O_3)^{PSS}$ unterscheiden⁴⁷ sich nur durch die vom Faktor eins abweichende RO_2 – Bildungseffizienz α und es gilt:

$$\alpha \cdot \left(\frac{[RO_2]}{[HO_2]} \right)^{PSS} = \left(\frac{[RO_2]}{[HO_2]} \right)^{MCM} \quad (9.37)$$

Damit können die Unterschiede in Abbildung 103 a - e unmittelbar interpretiert werden als RO_2 – Bildungseffizienz α .

9.3.3.3 Zahl der pro Abbauschritt gebildeten Ozonmoleküle

$$n_{O_3}^{MCM}$$

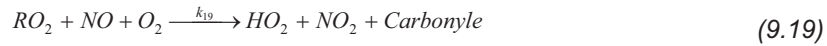
Zusätzlich lässt sich mit dem aus (9.36') für den Steady-State-Ansatz berechneten $\left(\frac{[RO_2]}{[HO_2]} \right)^{PSS}$ – Verhältnis und dem Vergleich mit $\left(\frac{[RO_2]}{[HO_2]} \right)^{MCM}$ direkt die Anzahl der gebildeten Ozonmoleküle pro Abbauschritt $n_{O_3}^{MCM}$ (\equiv Ozonbildungseffizienz eines Mixes) angeben:

⁴⁷ Es wird angenommen, dass $[HO_2]^{PSS} \approx [HO_2]^{MCM}$ gilt. Die Annahme ist in guter Näherung erfüllt für $NO > 0,5$ ppb. Für die Rechtfertigung dieser Annahme vgl. auch Fußnote 45.

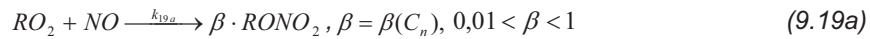
$$n_{O_3}^{MCM} = 1 + \frac{k'_{19i}}{k_{15}} \cdot \left(\frac{[RO_2]}{[HO_2]} \right)^{MCM} = 1 + \frac{k'_{19i}}{k_{15}} \cdot \alpha \cdot \left(\frac{[RO_2]}{[HO_2]} \right)^{PSS} \quad (9.38)$$

Bemerkung zur Definition von k'_{19i} :

Die Reaktion von RO_2 -Radikalen mit NO führt zu zwei verschiedenen Reaktionspfaden. Zum einen wird NO zu NO_2 oxidiert, wobei zusätzlich ein HO_2 -Molekül und ein Carbonyl-Molekül gebildet werden (9.19)



Parallel dazu kann aber auch mit dem stoffabhängigen Anteil β ein Nitratmolekül bei der Reaktion von RO_2 -Radikalen mit NO entstehen (9.19a)



so dass nur ein Anteil $(1 - \beta)$ über den Reaktionspfad (9.19) abreagiert und zur Ozonbildung beiträgt. Die zugehörige Geschwindigkeitskonstante in GL (9.38) modifiziert sich somit zu:

$$k'_{19i} = k_{19i} \cdot (1 - \beta).$$

Aus den Resultaten von Abschnitt 9.3.3.1 ist zu folgern, dass für beliebige Mixe konstante $n_{O_3}^{MCM}$ -Werte auftreten. Dies liegt daran, dass wegen (9.38) gilt:

$$n_{O_3}^{MCM} \propto \left(\frac{[RO_2]}{[HO_2]} \right)^{MCM}.$$

Da für NO -Konzentrationen größer als ca. 0,5 ppb die Umsätze von HO_2 und RO_2 praktisch ausschließlich über die Reaktionen mit NO determiniert sind, sind für wachsende NO -Konzentrationen keine Änderungen für $n_{O_3}^{MCM}$ zu erwarten. Somit sollten für anthropogen belastete Bedingungen tagsüber unabhängig von der herrschenden Stickoxid-Konzentration konstante $n_{O_3}^{MCM}$ -Werte auftreten.

Es erscheint aussichtsreich, für atmosphärische Mixe experimentelle Bestimmungen von RO_2 -Bildungseffizienzen α und $n_{O_3}^{MCM}$ unter kontrollierten Bedingungen in einer Atmosphärensimulationskammer durchzuführen. Direkte Bestimmungen von HO_2 und RO_2 erlauben zusammen mit (9.36 und 9.37) die Berechnung von α . Ein Vergleich mit der aus (GL 9.9) bestimmten Ozonbildungsrate liefert dann die Verzweigungsverhältnisse zwischen RO_2 -Rezyklierung über NO (GL 9.19) und Nitratbildung (GL 9.19a).

9.3.3.4 Einfluß der Kenngrößen auf die „Netto“-Ozonbildung

Die Gleichung (9.9) beschreibt die maximal mögliche Ozonproduktion $P(O_3)$ (\equiv „Brutto“-Ozonbildung) unter Vernachlässigung der Verluste infolge Nitratbildung (vgl. (9.19a)):

$$P(O_3) = [NO] \cdot (k_{15}[HO_2] + k_{19I}[RO_2]) \quad (9.9)$$

Die Betrachtung der Summe aus Ozon und NO_2 liefert hingegen ein Maß für die „Netto“-Ozonbildung, da tagsüber die Summe aus Ozon und NO_2 eine invariante Größe darstellen: $O_x \equiv NO_2 + O_3 = const$ [Guicheret 1988]. Aus der Gegenüberstellung von $O_3^{Brutto} \equiv P(O_3) \cdot \Delta t$ und $O_3^{Netto} \equiv O_x \cdot \Delta t$ mit $\Delta t = 70$ s lässt sich somit für jeden Mix die Effizienz der Radikalumsätze über NO ablesen, da sich in der Differenz von „Brutto“- und „Netto“-Ozonproduktion die Bilanzierung sowohl die Verluste infolge Nitratbildung (charakterisiert durch die Größe β , vgl. (9.19a)) als auch die unterschiedlichen Ausbeuten der RO_2 -Bildung (charakterisiert durch die Größe α , vgl. (9.37)) widerspiegeln.

In Tabelle 12 sind die Größen $P(O_3)$, O_x , k^{OH} , α , und $n_{O_3}^{MCM}$ für einen realen Kohlenwasserstoff-Mix (Münchener Mix) und vier synthetische Mixe einander gegenübergestellt. Für alle Mixe wurde eine Einstellzeit von 70 s gewählt. Innerhalb dieser Zeitspanne erreichen für alle hier betrachteten Mixe die jeweiligen HO_2 - und RO_2 -Radikalkonzentrationen stationäre Bedingungen. Ziel der nachfolgenden Untersuchungen ist es, für unterschiedliche Substanzen und Substanzgemische gleicher Reaktivität das Ausmaß der „Brutto“- und „Netto“-Ozonbildung zu quantifizieren.

VOC-Mix	Mischungs- verhältnis [ppb]	O_3^{Brutto} [ppb]	O_3^{Netto} [ppb]	k^{OH} $10^{12}[\text{cm}^3/\text{s}]$	α (GL 9.37)	$n_{O_3}^{MCM}$ (GL 9.38)
München	31,5	0,167	0,15	7,6	1,09	1,74
CH ₄	38000	0,175	0,176	0,0062	1,00	2,0
i-Pentan	63,5	0,245	0,215	3,7	1,8	2,72
Isopren	2,35	0,196	0,184	101	1,2	2,22
Benzol	193,0	0,128	0,12	1,22	0,356	1,33

Tabelle 12: Kenngrößen der MCM-Modellierung des Münchener Mixes und verschiedener „synthetischer Mixe“ für eine feste Reaktivität ($R_{VOC+CO+CH_4+HCHO} = 6 \text{ s}^{-1}$), eine feste NO -Konzentration von 1 ppb und eine feste OH -Konzentration von $6 \cdot 10^6 \text{ Molec. cm}^{-3}$. Bei den „synthetischen Mixen“ wurde die VOC -Reaktivität jeweils durch reaktivitätsgleiche Mengen an Methan, i-Pentan, Isopren und Benzol ersetzt. Für den Münchener Mix wurde aus den Anteilsverteilungen des Mixes das gewichtete Mittel von k^{OH} gebildet.

Der Vergleich wurde mit einer festen Reaktivität $R_{VOC+CO+CH_4+HCHO}$, einer festen NO -Konzentration von 1 ppb (d. h. $2,55 \cdot 10^{10} \text{ Molec. cm}^{-3}$) und einer vorgegebenen OH -Konzentration von $6 \cdot 10^6 \text{ Molec. cm}^{-3}$ durchgeführt. In allen Fällen wurden die Simulationen mit Nullwerten für die Startbedingungen für Ozon und NO_2 begonnen. Auf der hier gewählten Zeitskala von 70 s sind homogene und heterogene Verlustprozesse für O_3 und NO_2 vernachlässigbar, so dass durch die Kenngröße O_x in guter Näherung die „Netto“-Ozonbildung beschrieben werden kann. In Abbildung 105 ist für die verschiedenen Mixe aus Tabelle 12 eine Gegenüberstellung der gebildeten O_x -Konzentrationen mit der Zahl der gebildeten Ozon-Moleküle $n_{O_3}^{MCM}$ (vgl. (9.38)) vorgenommen worden.

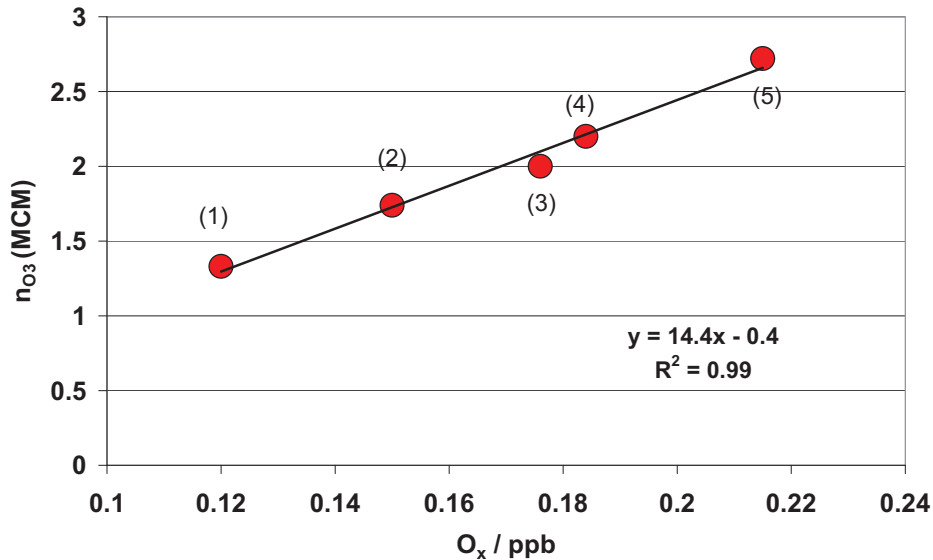


Abbildung 105: Anzahl der gebildeten Ozonmoleküle pro Abbauschritt als Funktion des gebildeten O_x , Einstellzeit bis zum Steady State für HO_2 und RO_2 : 70 s. (1): Reiner Benzol-Mix; (2): Münchener Mix; (3): Reiner Methan-Mix; (4): Reiner Isopren-Mix; (5): Reiner i-Pentan-Mix. Zur Vorgehensweise der MCM-Modellierung: vgl. Tabellenunterschrift Tabelle 12.

Für alle fünf untersuchten Fälle wird eine sehr gute Korrelation zwischen dem gebildeten O_x und der Anzahl der Ozonmoleküle pro Abbauschritt $n_{O_3}^{MCM}$ gefunden.

- Es erscheint daher aussichtsreich, unter den kontrollierten Bedingungen einer Atmosphärensimulationskammer durch Messung von O_3 und NO_2 die Anzahl der gebildeten Ozonmoleküle zu bestimmen und mit den Modellvoraussagen zu vergleichen.
- Eine wichtige praktische Anwendung besteht dabei in der experimentellen Bestimmung der Ozonbildungseffizienz neuer Kraftstoffzusammensetzungen (z. B. bei Einsatz biogen erzeugter Kraftstoffzusätze).
- Die Messung von HO_2 und RO_2 unter Kammerbedingungen erlaubt zusätzlich gemäß (9.38) die experimentelle Bestimmung der mittleren Geschwindigkeitskonstante dieses Mixes ($k'_{19i} = k_{19i} \cdot (1 - \beta)$). Über den Vergleich mit k_{19i} ist auf diesem Wege ein Rückschluß auf die mittlere Nitratbildung dieses Mixes möglich.

- Neben der Untersuchung individueller Mixe in Kammerversuchen zur Bestimmung von n_{O_3} ist eine weitere Anwendung dieses gefundenen numerischen Zusammenhangs zwischen n_{O_3} und O_x denkbar. Die lineare Beziehung zwischen korrigiertem O_x und n_{O_3} erlauben für niedrige NO -Werte um ein ppb die Vorhersage von HO_2 - und RO_2 -Konzentrationen unter definierten Bedingungen, so dass sich diese Methode auch zur Eichung von Peroxi-Radikalmessungen eignet.

9.3.4 Methoden zur experimentellen $P(O_3)$ -Bestimmung

In den vorangegangenen Abschnitten wurde herausgearbeitet, dass die Ozonbildungsrate $P(O_3)$ eine wesentliche Kenngröße zur luftchemischen Charakterisierung atmosphärischer Mixe darstellt. Für eine experimentelle Bestimmung dieser Größe stehen mehrere Herangehensweisen zur Verfügung:

- a) Bestimmung von $P(O_3)$ aus gleichzeitig gemessener Konzentration von NO , HO_2 und RO_2 unter Verwendung von (9.9).

$$P(O_3) = [NO] \cdot (k_{15} \cdot [HO_2] + k_{19i} \cdot [RO_2]) \quad (9.9)$$

Für die dazu notwendige Bestimmung der Radikalkonzentrationen von HO_2 und RO_2 stehen verschiedene Messmethoden zur Verfügung, z. B. Laserinduzierte Fluoreszenz (LIF) [Fuchs et al. 2008, Fuchs et al. 2009], Matrix-Isolation und Elektronenspin-Resonanz-Verfahren (MISR) [Mihelcic et al. 1990] sowie massenspektrometrische Verfahren [Eisele et al. 1991]. Alle genannten Messverfahren sind sowohl unter atmosphärischen Bedingungen in Außenluft als auch unter kontrollierten Bedingungen in Simulationskammern anwendbar.

- b) Bestimmung von $P(O_3)$ aus Differenzmessungen von Ozon und NO_2 ($\equiv O_x$) unter kontrollierten Bedingungen in einer Atmosphärens simulationskammer

Prinzipiell sind Ozonbildungsraten im Bereich weniger ppb/h sehr genau mit Chemilumineszenzverfahren über den optischen Nachweis der Lumineszenz des angeregten NO_2^* bei der Reaktion $NO + O_3 \rightarrow NO_2^* + O_2$ messbar. Bei Vorlage von NO im Überschuss ist auf diesem Wege die Ozonkonzentrationsänderung durch mehrfache Messung zu verschiedenen Zeitpunkten auf Bruchteile von ppb genau bestimmbar. Voraussetzung ist die Separation von Chemie und Transport, d. h. die

Messungen müssen an einem abgeschlossenen Luft-Volumen in einer Kammer erfolgen, deren Randbedingungen zuvor eindeutig charakterisiert wurden. Allerdings muß darauf hingewiesen werden, dass die mit dieser Methode bestimmte $P(O_3)$ -Bildungsrate eine Netto-Ozonbildungsrate darstellt. Sie schließt im Gegensatz zu (9.9) Verlustprozesse (z. B. $HO_2 + O_3$ und $O(^1D) + H_2O$ ⁴⁸) mit ein.

c) Bestimmung von $P(O_3)$ aus dem photostationären Zustand (PSS)

Zahlreiche Autoren [Kelly et al. 1980, Parrish et al. 1986, Volz et al. 1988, Ridley et al. 1992, Hauglustaine et al. 1996, Volz-Thomas et al. 1997, Frost et al. 1998, Baumann et al. 2000, Pätz et al. 2000, Thornton et al. 2002, Volz-Thomas et al. 2003] haben in den vergangenen Jahren die lokale Ozonproduktionsrate $P(O_3)$ aus dem photostationären Zustand experimentell bestimmt. Dieser Ansatz basiert auf der Annahme, dass sich $P(O_3)$ in guter Näherung⁴⁹ durch die Rate beschreiben lässt, mit der NO zu NO_2 durch Peroxiradikale konvertiert wird.

$$P(O_3) = [NO] \cdot (k_{15}[HO_2] + k_{19i}[RO_2]) = L_{HO_2, RO_2} \quad (9.9)$$

Bei Abwesenheit frischer NO_x -Immissionen⁵⁰ stellt sich in der Troposphäre innerhalb von ca. 250 s ein photochemisches Gleichgewicht (PSS) zwischen Ozon, NO , NO_2 und J_{NO_2} ein (vgl. Abbildung 99), so dass mit $k_{NO+O_3}(298K) = 1,9 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [Sander et al. 2003] gilt:

$$[k_{15} \cdot [HO_2] + k_{19i}[RO_2]]_{PSS} \cdot [NO] + k_{NO+O_3}[NO][O_3] = J_{NO_2}[NO_2] \quad (9.41)$$

⁴⁸ Allein die Ozonphotolyse $O_3 + h \cdot \nu \xrightarrow{J(^1D)} O(^1D) + O_2$, aus der mit einem Verzweigungs-verhältnis von ca. 10 % OH -Radikale entstehen ($O(^1D) + H_2O \longrightarrow 2 \cdot OH$), ist bei einer Ozonkonzentration von 100 ppb und einer mittäglichen Photoxyserate von $J(^1D) = 3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ für eine Minderung der Brutto-Ozonbildungsrate von mehr als einem ppb/h verantwortlich.

⁴⁹ Hierbei wird der unbedeutendere Reaktionspfad (9.19a), die Bildung organischer Nitrate aus Reaktionen höherer Peroxiradikale mit NO , gegenüber (9.19) vernachlässigt und zudem angenommen, dass alle Peroxiradikale mit gleicher Geschwindigkeitskonstante mit NO reagieren.

⁵⁰ Diese Voraussetzung ist insbesondere für ländliche Gebiete in sehr guter Näherung erfüllbar, da für mittägliche Bedingungen gilt: $J_{NO_2} > 4 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Somit muß lediglich sicher-gestellt werden, dass (das Gleichgewicht verschiebende) NO_x -Quellen im Umkreis auf einer Zeitskala kleiner als 250 s auszuschließen sind.

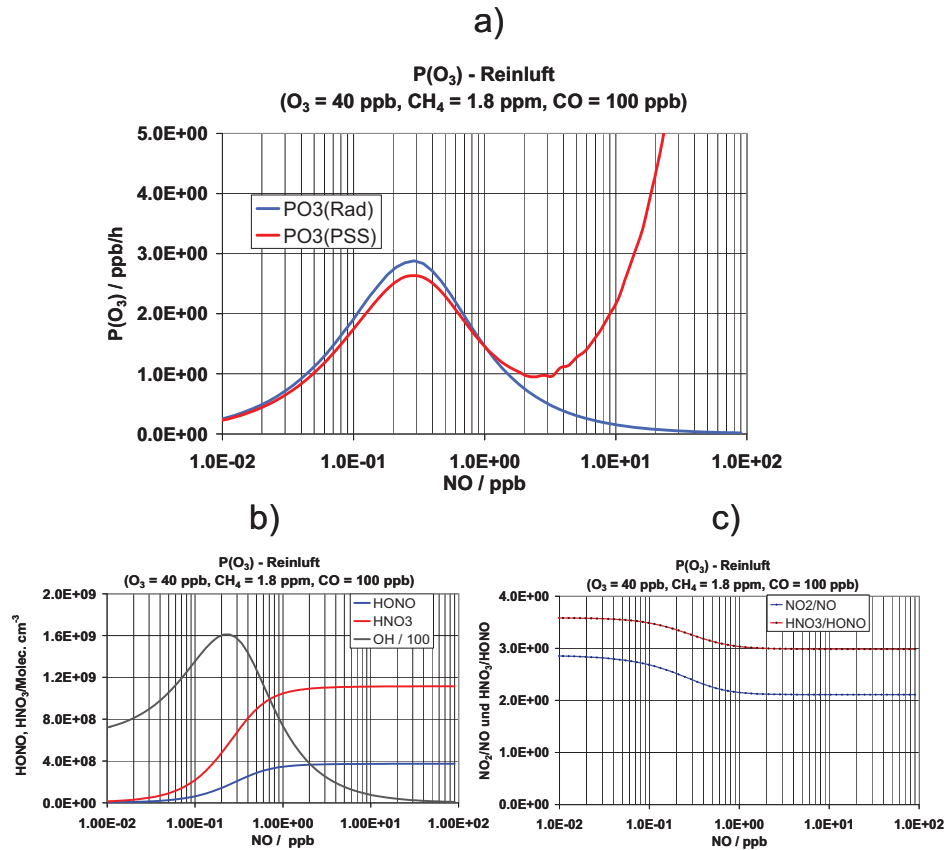


Abbildung 106: Gegenüberstellung der mit MCM berechneten Ozonbildungsraten $P(O_3)$ als Funktion der NO-Konzentration für den Fall einfacher Methan-Chemie ($CH_4 = 1,8$ ppm und $CO = 100$ ppb, entspricht $0,85 \text{ s}^{-1}$). Die Ozonkonzentration von 40 ppb wurde festgehalten. Für jeden MCM-Modelllauf wurde nach 250 s Reaktionszeit die Konzentrationen von NO , NO_2 , HO_2 , RO_2 , $HONO$, HNO_3 etc. berechnet.

a) Blau: $P(O_3)(\text{Rad}) = [NO] \cdot (k_{15}[HO_2] + k_{19i}[RO_2])$,

Rot: $P(O_3)(\text{PSS}) = J_{NO_2}[NO_2] - k_{NO+O_3}[NO][O_3]$.

b) Verlauf der zugehörigen OH -, $HONO$ - und HNO_3 -Konzentrationen als Funktion von NO .

c) Verlauf der zugehörigen NO_2/NO - und $HNO_3/HONO$ -Verhältnisse als Funktion von NO .

Wenn (9.41) ausschließlich durch die NO_2 -Photolyse und die Reaktion von NO mit Ozon determiniert wird, lässt sich die Ozonbildungsrate $P(O_3)$ prinzipiell auch ganz ohne Kenntnis des Radikalbudgets von HO_2 und RO_2 bestimmen, so dass sich unter Verwendung von GL (ß.9) ergibt:

$$P(O_3) = J_{NO_2}[NO_2] - k_{NO+O_3}[NO][O_3] \quad (9.41')$$

In Abbildung 106 sind die Ozonbildungsraten als Funktion der NO -Konzentration nach GL (9.9) und GL (9.41') für den Fall der einfachen Methan-Chemie gegenübergestellt. Unter der Annahme einer einfachen Methan-Chemie ($CH_4 = 1,8$ ppm, $O_3 = 40$ ppb und $CO = 100$ ppb) wird die Gültigkeit von GL (9.41') diskutiert. In einem zweiten Schritt (Abbildung 107) wird dann gezeigt, dass sich die gefundenen prinzipiellen Zusammenhänge für die Ozonproduktion aus der Betrachtung der einfachen Methan-Chemie auf die Bedingungen in belasteter Umgebung übertragen lassen.

Folgende Resultate sind aus den in Abbildung 106 dargestellten Modellläufen für den Fall einfacher Methan-Chemie ablesbar:

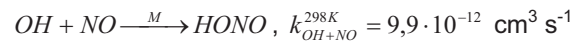
- Die Maxima für $P(O_3)(Rad)$ und $P(O_3)(PSS)$ liegen bei gleicher NO -Konzentration ($NO \approx 0,2$ ppb), wobei $P(O_3)(Rad)^{Max}$ um etwa 10 % über $P(O_3)(PSS)^{Max}$ liegt.
- Für NO -Werte größer als 2 ppb steigt $P(O_3)(PSS)$ im Gegensatz zu $P(O_3)(Rad)$ mit wachsendem NO monoton an, so dass sich hier extreme Unterschiede zwischen GL (9.9) und GL (9.41') ergeben.

Während sich $P(O_3)$ aus GL (9.9) unmittelbar aus der HO_2 – und RO_2 – Bilanz ergibt, ist die GL (9.41') lediglich eine Näherungslösung, die sich aus der Differenz zweier großer Terme berechnet:

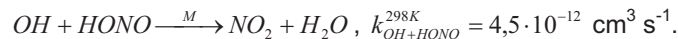
$$P(O_3)^{PSS} = A - B, \quad (9.41'')$$

wobei gilt: $A = J_{NO_2} \cdot [NO_2]$ und $B = k_{NO+O_3} \cdot [O_3] \cdot [NO]$.

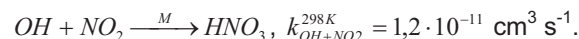
Auch im Falle der einfachen Methan-Chemie greifen drei weitere Reaktionen in die NO – und NO_2 – Bilanz ein, welche im einfachen PSS-Ansatz unberücksichtigt bleiben. Die Reaktion von NO mit OH liefert:



mit der Folgereaktion



Die Reaktion von OH mit NO_2 liefert:



Der Quotient der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen von NO und NO_2 mit OH liegt nahezu bei eins:

$$\frac{k_{OH+NO}^{298K}}{k_{OH+NO_2}^{298K}} = \frac{9.95 \cdot 10^{-12}}{1.2 \cdot 10^{-11}} \approx 1.$$

Somit werden, gesteuert vom veränderlichen NO_2/NO -Verhältnis, für unterschiedliche NO -Konzentrationen der Term A und der Term B in GL (9.41'') unterschiedlich stark reduziert. Abbildung 106c zeigt den Verlauf des NO_2/NO -Verhältnisses als Funktion der NO -Konzentration sowie den des Quotienten der Produkte der Reaktionen von OH mit NO und OH mit NO_2 : $HONO/HNO_3$

- Für niedrige NO -Konzentration überwiegt wegen des hier höheren NO_2/NO -Verhältnisses (vgl. Abbildung 106c) die Reduktion des Terms A die des Terms B . Dies hat zur Folge, dass die vom Modell vollständig bilanzierte Differenz für GL (9.41'') niedrigere Werte für $P(O_3)(PSS)$ liefert als $P(O_3)(Rad)$.
- Für höhere NO -Konzentrationen hingegen sinkt das NO_2/NO -Verhältnis ab und die so verursachten NO -Verluste erniedrigen den Term B , so dass der Quotient in (9.41''), der eine Differenz zweier großer Zahlen darstellt, anwächst. Überdies führt die Folgereaktion $OH + HONO$ zu einer weiteren Erhöhung des Faktors A infolge des hierdurch erzeugten NO_2 . Dies wiederum hat einen enormen Anstieg von $P(O_3)(PSS)$ als Funktion von NO zur Folge⁵¹.

Fazit: Selbst für den vereinfachten Fall reiner Methan-Chemie liefert der PSS-Ansatz für NO -Konzentrationen jenseits des $P(O_3)$ -Maximums große Abweichungen von den Resultaten des Radikal-Ansatzes GL (9.9). Da die Ursachen für die Abweichungen klar benennbar sind, ist zu schlussfolgern, dass der PSS-Ansatz ungeeignet zur $P(O_3)$ -Bestimmung für NO -Konzentrationen jenseits des $P(O_3)$ -Maximums ist.

Im Falle der weitaus komplexeren Chemie in belasteter Atmosphäre beeinflussen weitere Einflußfaktoren die sensible Differenzbildung in GL (9.41''). Insbesondere ist hier die für höhere VOC wachsende Bedeutung der Nitratbildung (GL 9.19a) zu nennen. Abbildung 107 zeigt berechnete $P(O_3)$ -Verläufe für $P(O_3)(Rad)$ und $P(O_3)(PSS)$ für zwei unterschiedliche Szenarien (Fall München und Fall ECHO) und

⁵¹ Erkennbar ist der Einfluß der Reaktion $OH + HONO$ ab dem Wendepunkt des $P(O_3)(PSS)$ -Verhältnisses (vgl. Abbildung 106a, bei dem zugleich ein für anwachsende NO -Konzentrationen konstanter Endwert des NO_2/NO -Verhältnisses erreicht wird.

verschiedene Belastungsniveaus ($0,9 \text{ s}^{-1} < R_{\text{Gesamt}} < 20 \text{ s}^{-1}$). Für eine feste Ozonkonzentration von 40 ppb findet man in beiden Fällen für alle VOC-Belastungen ein einheitliches Verhalten in den $P(O_3)$ -Verläufen:

- Die Maxima der im MCM-Modell berechneten Ozonbildung liegen für $P(O_3)(Rad)^{Max}$ stets einige Prozent höher als für $P(O_3)(PSS)^{Max}$.
- $P(O_3)(Rad)^{Max}$ und $P(O_3)(PSS)^{Max}$ liegen in allen Fällen bei nahezu identischen NO -Werten.
- Beim PSS-Ansatz werden für NO -Konzentrationen jenseits des $P(O_3)$ -Maximums starke Abweichungen von den Resultaten des Radikal-Ansatzes GL (9.9) gefunden, die in diesem NO -Konzentrationsbereich die Verwendung des in der Literatur für $P(O_3)$ und für $\sum(HO_2 + RO_2)$ oft benutzten PSS-Ansatz (GL (9.41')) verbieten.

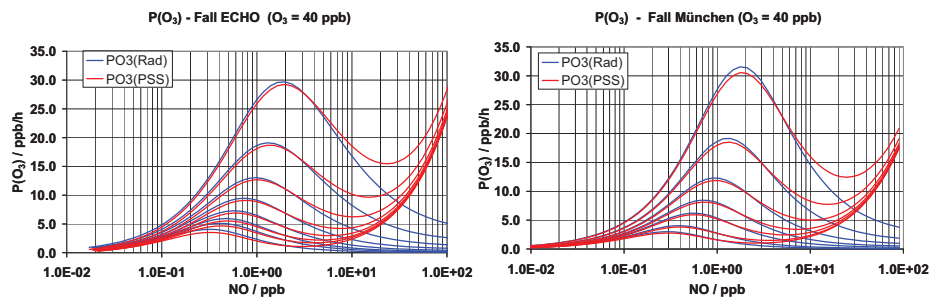


Abbildung 107: Gegenüberstellung der mit MCM berechneten Ozonbildungsraten $P(O_3)$ als Funktion von der NO -Konzentration für den ECHO Mix und für den Münchener Mix. Links: Fall ECHO: $P(O_3)(Rad)$ vgl. GL (9.9): blau; $P(O_3)(PSS)$ vgl. GL (9.41'): rot; Verwendete Reaktivitäten: $0,86 \text{ s}^{-1}$, $1,35 \text{ s}^{-1}$, $1,76 \text{ s}^{-1}$, $2,55 \text{ s}^{-1}$, $3,92 \text{ s}^{-1}$, $6,4 \text{ s}^{-1}$, $10,7 \text{ s}^{-1}$ und $18,4 \text{ s}^{-1}$. Rechts: Fall München: PSS-Ansatz: $P(O_3)(Rad)$ vgl. GL (9.9): blau; $P(O_3)(PSS)$ vgl. GL (9.41'): rot; Verwendete Reaktivitäten: $0,85 \text{ s}^{-1}$, $1,33 \text{ s}^{-1}$, $2,56 \text{ s}^{-1}$, $3,99 \text{ s}^{-1}$, $6,57 \text{ s}^{-1}$, $11,2 \text{ s}^{-1}$ und $19,1 \text{ s}^{-1}$. In allen Fällen wurde im Modell eine feste Ozonkonzentration von 40 ppb eingesetzt.

Abgesehen von den soeben diskutierten systematischen Fehlern (infolge Vernachlässigung relevanter Verlustterme für höhere NO -Konzentrationen) resultieren weitere Unsicherheiten aus den begrenzten Genauigkeiten der für GL (9.41') verwendeten Meßparameter (k_{NO+O_3} , O_3 , NO , NO_2 und J_{NO_2}). [Volz et al. 2003] haben für den BERLIOZ-Datensatz die resultierende Unsicherheit für $P(O_3)(PSS)$ verursacht durch die Unsicherheiten der verwendeten Meßparameter mit (40 – 50) % für den $P(O_3)$ -Bereich von 5 ppb/h bis 60 ppb/h abgeschätzt.

9.3.5 Darstellung der Modellresultate mittels EKMA-Plots

Die Zusammenhänge zwischen Vorläuferkonzentrationen von Stickoxiden und $VOCs$ und der ablaufenden Photooxidantienbildung lassen sich recht übersichtlich in Form sogenannter EKMA-Plots (**E**mpirical **K**inetic **M**odelling **A**pproach) darstellen [Dodge 1976]. Isoplethendarstellungen der Ozonbildung wurden erstmals von der US Environmental Protection Agency (EPA) verwendet, um den Effekt von NO_x - und VOC -Reduzierung auf die Ozonbildung zu untersuchen. Die Koordinaten unterschiedlicher Anfangszusammensetzungen von VOC und NO_x , die innerhalb eines festen Untersuchungszeitraums zu gleichen Photooxidantienkonzentrationen oder –raten führen, werden dabei durch Isoplethenlinien verbunden. Abbildung 108 zeigt den EKMA-Plot der Ozonproduktionsrate $P(O_3)$ als Funktion der Anfangskonzentrationen von VOC und NO_x für den Münchener Datensatz. Der üblichen Darstellung folgend, wird die Konzentration der VOC in ppbC dargestellt, welches sich aus der Summe der gemessenen Mischungsverhältnisse der VOC_i multipliziert mit der jeweiligen Kohlenstoffanzahl C_i ergibt.

$$VOC \text{ [ppbC]} = \sum_{i=1}^n ([VOC]_i \cdot C_i) \quad (9.42)$$

Abbildung 108 zeigt die Isoplethendarstellung der Ozonproduktion. Abhängig von den herrschenden meteorologischen Bedingungen (z. B. Verdünnung mit unterschiedlich belasteten Luftmassen oder Aufkonzentration bei austauscharmen Wetterlagen) stellen sich für die gemessene Luftmasse im weiteren Verlauf unterschiedliche $((VOC)_0, (NO_x)_0)$ -Verhältnisse ein, deren Ozonproduktionsraten in dieser zweidimensionalen Darstellung unmittelbar abgelesen werden kann. VOC – Limitierung: Bereich hoher NO_x – und niedriger VOC – Konzentrationen; NO_x – Limitierung: Bereich hoher VOC – und niedriger NO_x – Konzentrationen. Die eingezeichnete gelbe Line gibt den Verlauf der maximalen Ozonproduktion als Funktion von NO_x – und VOC – Ausgangskonzentration wieder. Der eingezeichneten rote Punkt kennzeichnet den Mittelwert der in München gemessenen Konzentrationen von Kohlenwasserstoffen $((VOC)_0 = 140 \text{ ppbC})$ und Stickoxiden $((NO_x)_0 = 41 \text{ ppb})$.

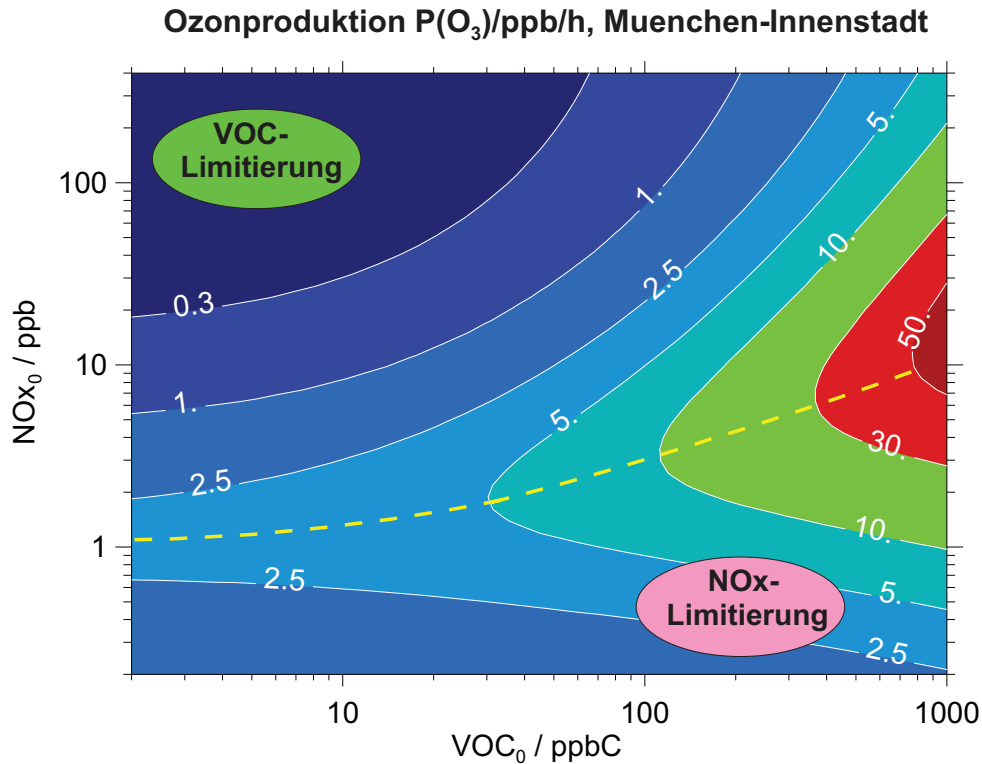


Abbildung 108: EKMA-Plot der aus den Münchener Messungen (vgl. Anhang 1) berechneten Ozonproduktionen $P(O_3)$ in ppb/h für verschiedene anfängliche VOC – und NO_x – Konzentrationen. Strahlungsbedingungen: 21. Juni, 13:00, Breitengrad von München, Dauer der Modellierung: 600 s bei fester Ozonkonzentration von 60 ppb.

a) VOC-Limitierung

Der obere linke Bereich des EKMA-Diagramms ist gekennzeichnet durch kleine VOC/NO_x – Verhältnisse, wie sie typischerweise für urbane Gebiete Mitteleuropas vorgefunden werden (vgl. Tabelle 9). Eine Reduktion der VOC s führt zu einer Verringerung der berechneten Ozonproduktion. Eine Verringerung der NO_x – Konzentration bewirkt hingegen eine Steigerung der berechneten Ozonbildung. Die Ursache hierfür ist, dass bei hohen NO_x – Konzentrationen die Reaktion von NO_2 mit OH (GL 9.22) in spürbare Konkurrenz zum Abbau der VOC durch OH tritt. Die Verringerung der NO_x – Konzentration führt infolge des nunmehr vermehrten Abbaus der VOC s zu einem Anstieg der Ozonproduktion. Ganz allgemein kennzeichnen

positive Steigungen der $P(O_3)$ -Isoplethen den Bereich der VOC – Limitierung im EKMA-Plot.

b) NO_x -Limitierung

Im unteren rechten Bereich des EKMA-Plots liegen große VOC / NO_x – Verhältnisse vor. Dieses luftchemische Szenario ist typisch für quellferne ländliche Regionen, da während des Transports einer Luftmasse die Stickoxide im Vergleich zu den $VOCs$ im Mittel schneller durch OH -Radikale aus der Atmosphäre entfernt werden. Im Bereich negativer Steigungen der $P(O_3)$ -Isoplethen führt die Reduktion von NO_x zu einer Verringerung der Ozonbildung; dieser Teil des EKMA-Diagramms wird daher als NO_x -limitierter Bereich bezeichnet. Eine Änderung der VOC – Konzentration hat dagegen nur einen geringen Einfluss auf die Ozonbildung. Dies liegt daran, dass die Ozonbildungsrate durch die zur Verfügung stehende Menge an NO_x begrenzt wird. In diesem Bereich enthält das System nicht ausreichend NO_x um gemäß GLn (9.15) und (9.19) aus HO_2 und RO_2 über ihre jeweiligen Reaktionen mit NO die OH -Radikale hinreichend schnell zu rezyklisieren. Überdies gewinnen bei niedrigen NO_x -Konzentrationen Radikal-Radikal-Reaktionen ($HO_2 + HO_2$ (GL (9.23) und $HO_2 + RO_2$ (GL (9.24)) an Bedeutung [Madronich und Calvert 1990], da diese die Produktionsrate der OH -Radikale über GLn (9.15) und (9.19) weiter einschränken.

c) Vergleich unterschiedlicher VOC-Mixe aus Immissions- und Emissionsmessungen

In Tabelle 14 sind acht verschiedene VOC – Mixe benannt. Die VOC – Zusammensetzungen der Mixe München, ECHO-Kampagne und Augsburg wurden anhand von Immissionsuntersuchungen bestimmt, indem die Konzentrationen von Aussenluft in den betreffenden Gebieten untersucht und über einem längeren Zeitraum gemittelt wurden. Die VOC – Mixe von München und Augsburg sind dabei durch städtische Emissionen aus Verkehr, Hausbrand und Industrie dominiert. Die Meßsituation von München und Augsburg unterscheidet sich in der Lage des Untersuchungsortes. Während in München die Probennahme im Innenstadtbereich etwa 50 m abseits einer Hauptverkehrsstraße stattfand, wurde im Falle der Augsburger Messungen der Meßplatz in den Lee-Bereich der Stadt (ca. 5 km vom Stadtzentrum entfernt) gelegt. Die größere Entfernung zum Stadtzentrum ist der Grund für die deutlich niedrigere VOC – Konzentration in Augsburg im Vergleich zu den Münchener Innenstadtmessungen.

Im Sommer des Jahres 2003 wurde auf dem Gelände des Forschungszentrums Jülich in einem Waldgebiet eine Meßkampagne zur Aufklärung der Bedeutung biogen geprägter *VOC* – Mixe durchgeführt (AFO2000-Projekt ECHO).

Die folgenden fünf Mixe (Mondeo-Kaltstart, Mondeo 28 km/h, Mondeo 124 km/h, Diesel Kaltstart, Diesel warm) sind Resultate von Emissionsuntersuchungen und wurden unmittelbar am Abgasstrang gemessen (vgl. Abbildung 20). Aus diesem Grunde sind die gemessenen *VOC* – Konzentrationen dieser Mixe um bis zu drei Größenordnungen höher als die für die Immissionsuntersuchungen. Die höchsten *VOC* – Konzentrationen bei den Emissionsuntersuchungen werden für Kaltstartbedingungen gefunden (vgl. Abbildung 22 und 24). Der *VOC*-Abgasausstoß unter Kaltstartbedingungen liegt mit $4 \cdot 10^6$ ppbC um nahezu 2 Größenordnungen über denen unter warmen Betriebsbedingungen mit funktionierendem 3-Wege-Katalysator (Mondeo 28 km/h: $5,4 \cdot 10^4$ ppbC). Dies ist die Ursache für die Dominanz der Kaltstartemissionen gegenüber den *VOC*-Emissionszusammensetzungen bei funktionierendem Katalysator unter verkehrsdominierten städtischen Bedingungen. Auch die Zusammensetzung der differenzierten Kohlenwasserstoffe im Kaltstart gleichen in hohem Ausmaß dem der Münchener Innenstadtmessungen (vgl. Anhang 1 und Anhang 4).

Datensatz	VOC [ppbC]	VOC _{norm} [ppbC]	VOC [s ⁻¹]	ppbC / s ⁻¹ [ppbC] / [s ⁻¹]
München	140,1	--	5,1	27,5
ECHO	75,5	--	11,1	6,8
Augsburg	39,1	--	1,8	22,3
Mondeo Kaltstart	$4 \cdot 10^6$	140,1	7,0	20,0
Mondeo 28 km/h	$5,4 \cdot 10^4$	1,9	0,045	41,6
Mondeo 124 km/h	$1,3 \cdot 10^5$	4,5	0,187	24,0
Diesel Kaltstart	$7,0 \cdot 10^4$	2,45	0,23	10,7
Diesel warm	$2,2 \cdot 10^3$	0,08	0,006	13,8

Tabelle 13: Vergleich der *VOC* – Bewertungsmaßstäbe „VOC-Konzentration*C-Zahl [ppbC]“ und „VOC-Reaktivität [s⁻¹]“ für verschiedene Mixe (vgl. Anhang 1 - 6) bzw. Abbildung 12 (Diesel Kaltstart) und Abbildung 13 (Diesel warm). Bemerkung: In der Spalte VOC_{norm} wurden alle „Abgas“-Mixe auf den in München gefundenen Immissionswert von ppbC-Wert von 140,1 ppbC gemäß ihres gefundenen *VOC* – Ausstoßes normiert. Eine Diskussion der Beiträge verschiedener *VOC* – Quellen des Verkehrs findet sich in Kapitel 10.

In Tabelle 13 sind für alle sechs im Anhang aufgelisteten Mixe die beiden *VOC* – Bewertungsmaßstäbe „VOC-Konzentration*C-Zahl [ppbC]“ und „VOC-Reaktivität [s⁻¹]“ einander gegenübergestellt. Das Verhältnis beider Größen variiert um den Faktor sechs mit kleinsten Verhältnissen ($6,8 \text{ ppbC/s}^{-1}$) für den ECHO-Mix

und größten Verhältnissen ($41,6 \text{ ppbC/s}^{-1}$) für den Mondeo-Mix 28 km/h . Grundsätzlich gilt, dass die *VOC* – Zusammensetzung eines Mixes umso reaktiver ist, je niedriger das ppbC/s^{-1} -Verhältnis des Mixes liegt.

Im Folgenden sollen die aufgelisteten Emissionsmixe und Immissionsmixe zueinander in Beziehung gesetzt werden. Tatsächlich unterscheiden sich beide Meßbedingungen wesentlich dadurch, dass bei den Immissionsmessungen die zuvor emittierten Kohlenwasserstoffe nach dem Verlassen der Emissionsquelle (unter verkehrsdominierten Bedingungen: dem Auspuff) einem Verdünnungsprozess in der städtischen Atmosphäre unterworfen sind. Das Ausmaß der Verdünnung ist u. a. abhängig von den herrschenden meteorologischen Bedingungen, den orografischen Bedingungen des Messortes, der Entfernung zwischen dominierender Quelle und Messort sowie der Höhe der *VOC* – Konzentrationen in der Verdünnungsluft. Eine Abschätzung für die Größe der Verdünnung liefert der Vergleich der *VOC* – Werte für Münchener Innenstadtbedingungen mit denen der Kaltstartmessungen am Meßfahrzeug: Im Mittel wurde für Münchener Innenstadtbedingungen ein Wert von 140 ppbC gefunden. Der mittlere *VOC* – Wert für Kaltstartbedingungen betrug hingegen 4000 ppmC (vgl. Abbildung 22), so dass aus diesem Verhältnis ein Verdünnungsfaktor von $V^{\text{Kaltstart} \rightarrow \text{München}} \approx 25.000$ bis 30.000 resultiert. Mit Hilfe der in Abbildung 10 (Mondeo 28 km/h) und in Abbildung 11 (Mondeo 124 km/h) angegebenen *VOC* – Emissionen von 54 ppmC und 128 ppmC lassen sich diese Emissionsmixe ebenfalls mit dem angegebenen Verdünnungsfaktor $V^{\text{Kaltstart} \rightarrow \text{München}}$ skalieren.

Die EKMA-Plots in Abbildung 109 zeigen die Resultate der berechneten Ozonbildung für die Abgaszusammensetzung des Ford Mondeo bei Geschwindigkeiten von 28 km/h bzw. 124 km/h . Es wurden die gleichen Rahmenbedingungen für die MCM-Rechnungen gewählt wie für die Berechnung des EKMA-Plots der Münchener Messungen (Sonnenstand des 21. Juni in München, wolkenfreie Bedingungen, 600 s Modellierzeit, konstante Ozonkonzentration von 60 ppb).

Es ist klar erkennbar, dass die verschiedenen *VOC* – Zusammensetzungen der emittierten Abgasmixe zu unterschiedlichen EKMA-Plots führen, wenn für die *VOCs* der übliche Bewertungsmaßstab „ ppbC “ gewählt wird (vgl. Abbildung 109). Für gleiche ppbC - und NO_x -Werte werden im Falle des Mondeo 124 km/h deutlich höhere Ozonbildungsraten ($P(O_3)$) ermittelt. Der Vergleich der Anteilsverteilungen zwischen Mondeo 28 km/h und Mondeo 124 km/h zeigt, dass die dominierenden Unterschiede in den jeweiligen Alkan- und Aromatenanteilen der beiden Mixe auftreten. Der Grund für die unterschiedlichen Ozonbildungsraten bei gleichen ppbC -Werten liegt in der im Mittel höheren Geschwindigkeitskonstante von Aromaten mit *OH* im Vergleich zu der mit Alkanen. Genau diesen Zusammenhang spiegeln auch

die in Tabelle 14 angegebenen Werte für den Quotienten ppbC/s^{-1} wieder. Der Mondeo Abgasmix bei 124 km/h besitzt infolge seiner im Mittel höheren Geschwindigkeitskonstante mit OH gegenüber dem Mondeo 28 km/h-Mix nahezu halbierte ppbC/s^{-1} -Verhältnisse. Kleinere ppbC/s^{-1} -Werte sind kennzeichnend für eine „höhere Reaktivität“ eines Mixes.

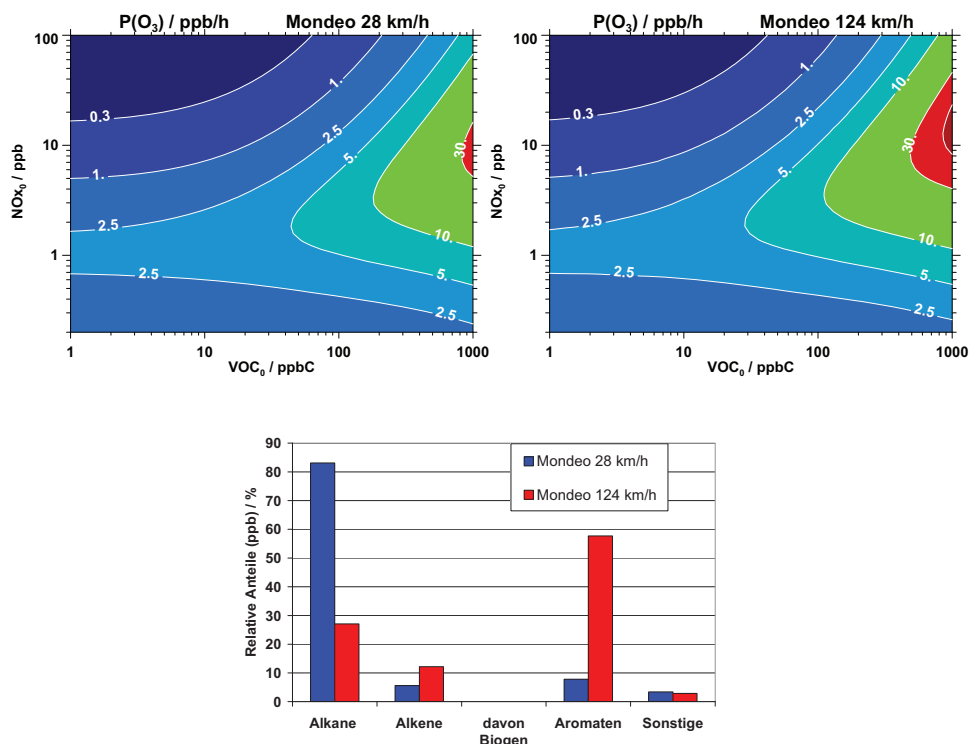


Abbildung 109: Berechnete Ozonbildungsraten für die bei 28 km/h und bei 124 km/h unter warmen Betriebsbedingungen gemessenen VOC – Abgasmixe des Mondeo (vgl. Abbildung 10 und 11 für die zugehörigen Chromatogramme). Die untere Abbildung stellt für die verschiedenen Stoffgruppen die auf der Basis von ppb ermittelten Anteilsverteilungen dar. Die MCM-Rechnungen wurden für die beiden Mixe für mittägliche Strahlungsbedingungen (21. Juni, Breitengrad von München) und typische städtische Immissionskonzentrationen im Bereich von 1 bis 1000 ppbC durchgeführt. Es ist zu beachten, dass in dieser Darstellung lediglich die Ozonbildungsfähigkeit der beiden Abgasmixe einander gegenübergestellt wurde; die unterschiedliche Höhe des Abgassausstoßes ist für diese Form der Betrachtung ohne Belang.

Abbildung 110 zeigt den Vergleich der EKMA-Plots aus dem Münchener Datensatz mit denen des Augsburger Emissionsevaluierungsexperiments [Mannschreck et al. 2002, Slemr et al. 2002]. Während die VOC – Mixe der Münchener Messungen (Winter 1996) in unmittelbarer Verkehrsnähe aufgenommen wurden, ist der mittlere Augsburger VOC – Mix im Abluft-Bereich der Stadt Augsburg (Herbst 1998) bestimmt worden.

Da sich der EKMA-Plot (ppbC-Skala) der Ozonbildungsrate der verkehrsdominierten Münchener Innenstadtmessungen praktisch nicht von dem der Augsburger Messungen unterscheidet, läge es nahe zu folgern, dass der Kohlenwasserstoff-Mix im Abluftbereich der Stadt Augsburg ganz überwiegend durch die Emissionen des Straßenverkehrs dominiert ist. Tatsächlich ist jedoch die Ähnlichkeit der EKMA-Plots auf der ppbC-Skala allein keine hinreichende Bedingung für die obige Schlussfolgerung, denn zwei Mixe mit gleichen ppbC-Werten könnten durchaus unterschiedliche Kohlenwasserstoff-Anteile an Aromaten, Alkenen und Alkanen besitzen. Erst der Vergleich der Kohlenwasserstoff-Anteile belegt die Ähnlichkeit beider Mixe (vgl. Abbildung 110, unteres Bild). Abgesehen vom einem erhöhten Anteil „Sonstiger VOC“ findet man sowohl für Aromaten-, Alkan- und Alken-Anteile gute Übereinstimmung für beide Mixe. [Mannschreck 2001] konnte zeigen, dass die erhöhte Anteile „Sonstiger VOC“ beim Augsburger Mix wesentlich verursacht werden durch den hier stärker ins Gewicht fallenden Anteil an *HCHO* und Ethin aus dem regionalen atmosphärischen „Hintergrund“.

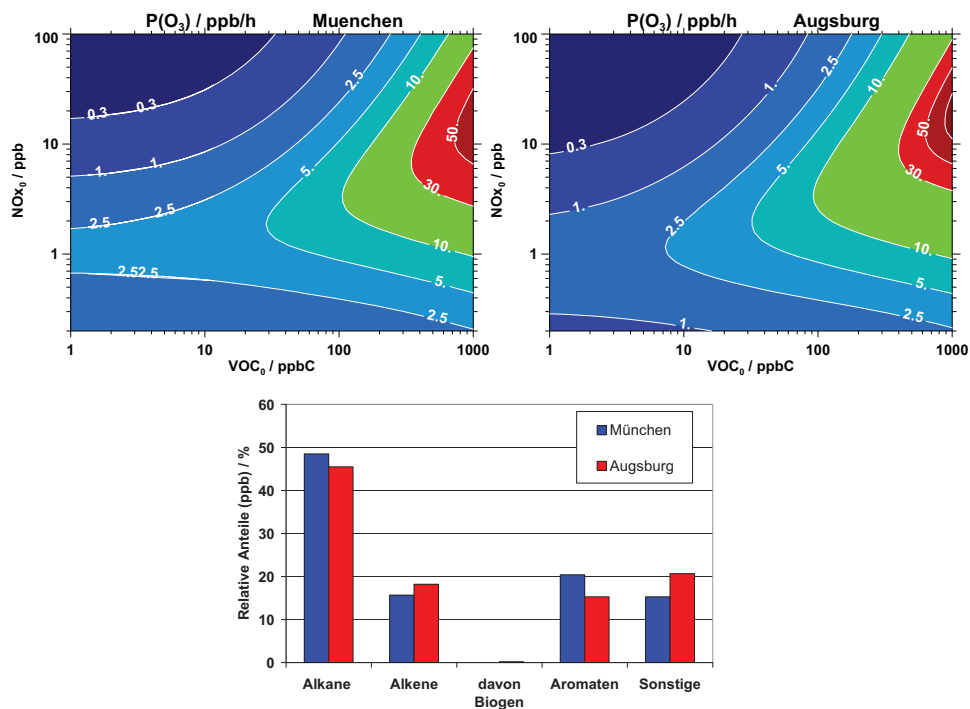


Abbildung 110: Berechnete Ozonbildungsraten für den Münchener Datensatz und für den mittleren VOC – Mix des Augsburger Emissionsevaluierungsexperiments [Mannschreck et al. 2002] und (unteres Bild) Vergleich der relativen Anteile (in ppb) an Alkanen, Alkenen, deren biogenem Anteil, Aromaten und Sonstiger VOC (Ethin und *HCHO*). Dargestellt sind EKMA-Plots mit VOC – Bewertungsmaßstab „ppbC“.

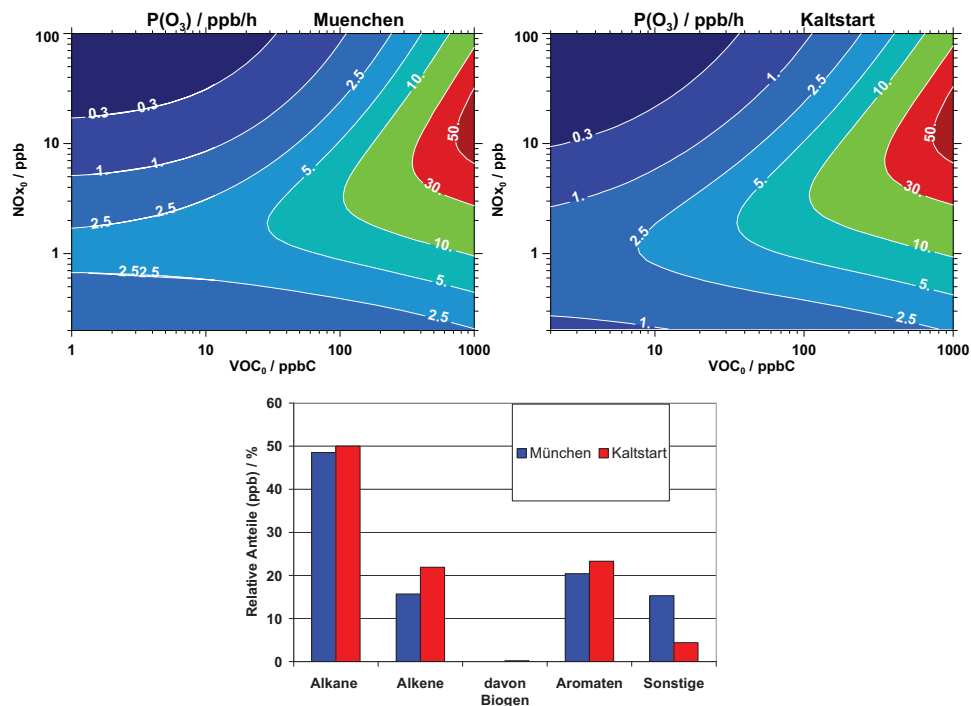


Abbildung 111: EKMA-Plots der Ozonproduktionsrate für den Münchener Emissionsmix und den Kaltstart-Mix des Ford Mondeo. Unteres Bild: Vergleich der relativen Anteile (ppb) an Alkanen, Alkenen, biogener Anteile an Alkenen, Aromaten und Sonstiger VOC (Ethin und HCHO) für die beiden obengenannten Mixe. Bei den MCM-Rechnungen für den EKMA-Plot des Mondeo-Kaltstart-Mixes wurden die gleichen meteorologischen Randbedingungen wie für die Berechnung des Münchener EKMA-Plots verwendet.

Es fällt auf, dass keiner der beiden EKMA-Plots von Abbildung 109 (VOC -Emissionsmixe 28 km/h und 124 km/h des Ford Mondeo, ppbC-Skala) die maximalen Ozonbildungsraten des verkehrsdominierten Münchener VOC -Mixes bzw. des Augsburger Mixes (vgl. Abbildung 110) erreicht. Dies liegt daran, dass die „reaktivsten“ Abgasmixe von Nicht-Kat-Fahrzeugen bzw. von Kat-Fahrzeugen unter Kaltstartbedingungen emittiert werden. Abbildung 111 zeigt den Vergleich des EKMA-Plots des Münchener Emissionsmixes mit dem des Abgasmixes aus der Kaltstartphase des Ford Mondeo. Es ist eine recht gute Übereinstimmung des EKMA-Plots der Münchener Messungen mit dem aus der Abgaszusammensetzung der Kaltstartphase des Mondeo berechneten EKMA-Plot der Ozonproduktionsrate zu beobachten. Auch beim Vergleich der verschiedenen VOC -Gruppen findet man sowohl für Aromaten-, Alkan- und Alken-Anteile gute Übereinstimmung für beide Mixe mit leicht erhöhten Anteilen für den Mondeo-Kaltstart-Mix. Lediglich bei Ethin und HCHO (sonstige VOCs , vgl. Abbildung 111) wird beim Kaltstart-Mix ein deutlich

geringerer Anteil als beim Münchener Innenstadt-Mix beobachtet: Anders als die reinen Abgas-Emissionen des Mondeo-Kaltstart-Mixes werden auch die Immissionen des Münchener Innenstadt-Mixes merklich beeinflusst von den atmosphärischen Hintergrund-Konzentrationen von *HCHO* und Ethin (wenn auch schwächer als im Falle des Augsburger Mixes).

Die für Aromaten, Alkane und Alkene in beiden Fällen sehr ähnlichen Anteilsverteilungen weisen zusammen mit den nahezu identischen EKMA-Plots der Ozonproduktionsrate darauf hin, dass der innerstädtische Münchener VOC-Mix in der Tat durch die *VOC* – Emissionen von Fahrzeugen dominiert wird, die unter Kaltstartbedingungen in den ersten Minuten nach dem Start des Fahrzeugs ohne funktionierenden Katalysator bewegt werden oder keine funktionierenden 3-Wege-Kats besitzen.

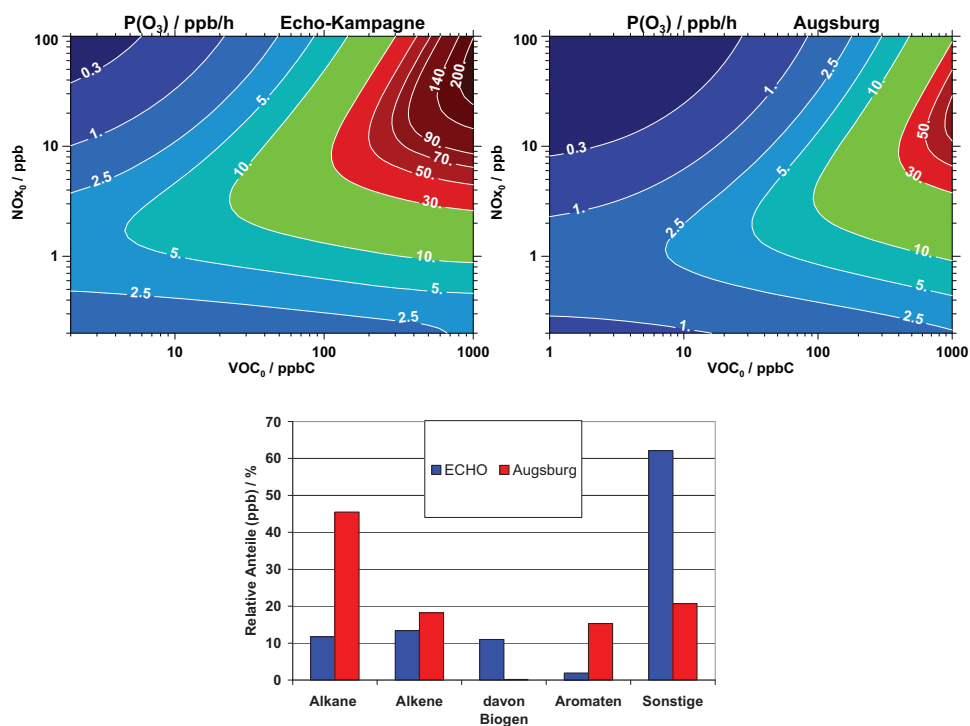


Abbildung 112: EKMA-Plots des Augsburger Emissionsmixes und *VOC* – Emissionsmixes der ECHO-Kampagne am Intensivmesstag 19.07.2003, 13:00 im Jahre 2003 [Mittermaier und Klemp 2004b]. Bei den MCM-Rechnungen für den EKMA-Plot des ECHO-*VOC* – Emissionsmixes wurden die gleichen meteorologischen Randbedingungen wie für die Berechnung des Münchener EKMA-Plots verwendet. Unteres Bild: Vergleich der relativen Anteile (ppb) an Alkanen, Alkenen, biogener Anteile an Alkenen, Aromaten und Sonstiger *VOC* (Ethin, Aldehyde und Ketone) für die beiden obengenannten Mixe.

Am klarsten treten die Schwächen der ppbC-Skala beim direkten Vergleich eines anthropogen geprägten Mixes mit einem biogen dominierten Mix hervor (vgl. Abbildung 112). Die Isoplethen gleicher Ozonbildungsrate werden bei einem biogen dominierten Emissionsmix (ECHO-Kampagne, Waldgebiet auf dem Gelände des Forschungszentrums Jülich) bei einer um den Faktor 4 kleineren *VOC*-Konzentration (gemessen in ppbC) erreicht als im Falle des Augsburger EKMA-Plots: Beispielsweise wird die Isoplethe der Ozonbildungsrate von 10 ppb/h beim ECHO-Mix bereits bei einer *VOC*-Konzentration von 22 ppbC erreicht. Beim Augsburg-Mix hingegen benötigt man etwa 100 ppbC, um die gleiche Ozonbildungsrate zu erzielen. Betrachtet man das Balkendiagramm der Anteilsverteilungen der verschiedenen Stoffklassen in Abbildung 112, so finden sich die größten Unterschiede für die Alkane (ECHO: 10 %; Augsburg: 45 %) und für die sonstige Substanzen (hauptsächlich oxigenierte Kohlenwasserstoffe, ECHO: 62 %, Augsburg: 21 %). Zusätzlich wird deutlich, dass im Falle des ECHO-Mixes mehr als 90 % der Alkene von biogen emittierten Substanzen (Isopren und Terpene) stammen, während beim Augsburg-Mix der Beitrag biogen emittierter Substanzen weit unter einem Prozent liegt.

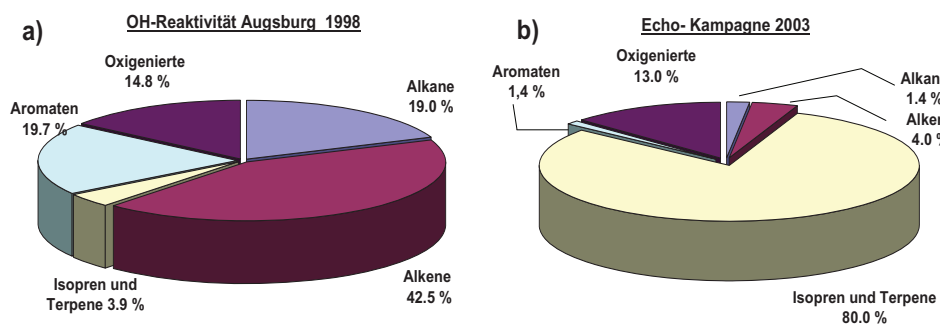


Abbildung 113: *OH*-Reaktivität für verschiedene Stoffklassen: (a) Anthropogen geprägter *VOC*-Mix (mittlerer *VOC*-Mix aus dem EVA-Experiment 1998) und (b) biogen geprägter *VOC*-Mix (ECHO-Kampagne, 19. Juli 2003, 13:00 MEZ).

Aus Abbildung 113 sind die Unterschiede der *VOC*-Emissionszusammensetzungen für die verschiedenen *VOC*-Stoffklassen direkt ablesbar. Als Vergleichsmaßstab wird der jeweilige Anteil an der *OH*-Reaktivität für die verschiedenen Stoffklassen verwendet. Während beim Augsburger *VOC*-Mix die Alkene mit 42,5 % den größten Anteil an der *OH*-Reaktivität stellen, beträgt der Anteil der Alkene an der *OH*-Reaktivität beim biogen geprägten *VOC*-Mix der ECHO-Kampagne lediglich 4 %. Beim ECHO-Mix liefern Isopren und die Terpene mit 80 % den bei weitem höchsten Anteil der *OH*-Reaktivität des *VOC*-Mixes; der Anteil der Alkane, Alkene

und Aromaten liegt lediglich bei 7 %. Beim Augsburger Emissionsmix hingegen tragen die Alkane, Alkene und Aromaten mit 81 % zur Gesamtreaktivität bei.

Im Anhang findet sich eine vollständige Auflistung der Reaktivitätsanteile verschiedener Stoffklassen für alle sechs untersuchten Kohlenwasserstoff-Mixe.

Resümee

- „ppbC“-basierte EKMA-Plots der Ozonproduktion sind ungeeignet für den Vergleich anthropogen und biogen geprägter Emissionsszenarien. Selbst unterschiedliche Emissionsmixe des Verkehrs sind auf dieser Basis nicht vergleichbar (vgl. Abbildung 109).
- EKMA-Plots der Ozonproduktionsrate eignen sich immerhin zur Identifikation des luftchemischen Regimes (*VOC* – limitiert, *NO_x* – limitiert) gemessener Stickoxid- und *VOC* – Konzentrationen.
- Herkunftsbedingt (Charakterisierung der Ozonproduktion in amerikanischen Ballungsgebieten) eignet sich die ppbC-Skala allenfalls bedingt für die vergleichende Bewertung anthropogen dominierter Mixe.

9.3.5.1 Bewertung atmosphärischer Mixe mittels Reaktivitätsansatz

In den vorangegangenen Abschnitten wurden die Zusammenhänge zwischen Reaktivität, *OH* -, *HO₂* - und *RO₂* -Konzentrationen und Ozonbildungsrate eines atmosphärischen Mixes herausgearbeitet. In diesem Abschnitt sollen die für unterschiedliche Mixe mittels MCM-3-Modellierung erzeugten *P(O₃)* – und *OH* - Isoplethen miteinander verglichen werden.

Ziel war es, dass sowohl für den photostationären Zustand als auch für die schnellen Radikalprozesse ein Gleichgewicht erreicht wurde, ohne dass sich die Konzentrationen der beteiligten Spurenstoffe merklich änderten. Mit einer Simulationsdauer von 600 s wurde dies für sommerliche Strahlungsbedingungen sichergestellt. Für die *VOC* - und Stickoxid-Eingangsdaten wurden die in den Anhängen 1 – 6 dargestellten Mittelwerte aus den verschiedenen Kampagnen verwendet. Die verwendeten Datensätze sind in Tabelle 14 aufgelistet. Es handelt sich dabei um 5 anthropogen dominierte und einen biogen dominierten Meßdatensatz. Die Startwerte der *VOC* wurden in einem Bereich zwischen dem 0,01-fachen und dem 10-fachen der Ausgangskonzentrationen variiert, wobei auf eine Dekade je 16 logarithmisch äquidistant verteilte Faktoren entfallen (d.h. 1,0 / $\sqrt[16]{10}$ / ... / 10,0). Im Falle der

Stickoxide wurde ein Variationsbereich der Startwerte gewählt, der vom 0,01-fachen bis zum 20-fachen der gemessenen Konzentrationen liegt.

In diesem Abschnitt soll gezeigt werden, dass man verschiedene *VOC* – Mixe durch den Bewertungsmaßstab „Reaktivität“ vergleichen kann. Auf diese Weise lassen sich mittels zugehöriger *VOC* – Reaktivität und *NO*-Konzentration die Ozonbildungsraten unterschiedlicher *VOC* – Mixe anhand eines einzigen EKMA-Diagramms⁵² direkt ablesen. Die Messgröße *NO* anstelle von *NO_x* erweist sich dabei als der weitaus geeignetere Parameter für die mixunabhängige Beschreibung der Ozonproduktion:

- *NO* greift gemäß GL (9.9) unmittelbar in die Ozonproduktion ein.
- Während der Einfluss der tageszeit- und sonnenstandsabhängigen Strahlungsintensität über den photostationären Zustand bei der Verwendung von *NO_x* unberücksichtigt bleibt, führt die Verwendung einer *NO*-Skala zur adäquaten Berücksichtigung der an der Ozonproduktion beteiligten Stickoxidkomponente.

Für alle folgenden Isoplethendarstellungen wird daher die Eingangsgröße „*NO*-Startkonzentration“ auf der Stickoxidachse der EKMA-Plots aufgetragen⁵³.

Zur Bestimmung der Gesamtreaktivität R_{Gesamt} einer Luftmasse wird eine konstante Konzentration von $\text{CH}_4 = 1,9 \text{ ppm}$, eine Hintergrundkonzentration für *CO* ($[\text{CO}]_0$) von 100 ppb für kleinste *VOC* – Konzentrationen sowie eine Kopplung der herrschenden *CO* – Konzentration mit der jeweiligen Startkonzentration von *VOC* (vgl. GL 9.31) gemäß $\text{CO}(\text{VOC}) = (\text{CO})_0 + 60 \text{ ppb} \cdot (R_{\text{VOC}} / R_{\text{VOCMuenchen}})$ herangezogen, welche zu der Reaktivität des jeweiligen Kohlenwasserstoff-Mixes addiert wird. Dieser Kopplungsansatz von *CO*- und *VOC*-Konzentration findet seine Rechtfertigung dadurch, dass die katalysatorgesteuerte Abgasreduktion in gleicher Weise durch *CO* und *VOC* ablaufen. Im Falle des ECHO-Mixes wird die Kopplung der *CO* – Konzentration an die *VOC* – Reaktivität bestimmt durch den Ausdruck $\text{CO}(\text{VOC})^{\text{biogen}} = (\text{CO})_0 + 60 \text{ ppb} \cdot (R_{\text{VOC}} / R_{\text{VOC ECHO}})$, der sich aus den während der ECHO-Kampagne gemessenen *CO*(*VOC*)-Abhängigkeiten ableitet, wobei $R_{\text{VOC ECHO}} = 11 \text{ s}^{-1}$ gilt (vgl. Anhang). Die angegebenen *NO*-Konzentration sind Resultate von Box-Modell-Läufen über der Zeitraum von jeweils 600 s, bei denen sich aus gemessenen

⁵² Notwendig ist dabei die Existenz gleichartiger Strahlungsbedingungen (d. h. gleiche Jahreszeit, gleicher Breitengrad). Wie für photochemisch getriebene Prozesse zu erwarten, wird für unterschiedliche Strahlungsbedingungen die Übereinstimmung der $P(\text{O}_3)$ -Bildung auf der Reaktivitätsskala deutlich schlechter.

⁵³ Konsequenterweise wird im Folgenden der Begriff der *NO_x*-Limitierung durch den Begriff „*NO*-Limitierung“ ersetzt.

Startkonzentrationen von $(NO)_0$, $(NO_2)_0$ und $(O_3)_0$ die Konzentrationen von NO , NO_2 und Ozon sowie die Photolyserate $J(NO_2)$ gemäß des photostationären Gleichgewichts einstellen. Aus Gründen der Vergleichbarkeit wurde in allen Fällen ein Ozonwert von 60 ppb angenommen. Es existieren ohnehin keine realen Ozonmessungen für die drei Prüfstandszenarien.

R_{Gesamt} s^{-1}	NO [ppb]					
	München	Mondeo 28 km/h	Mondeo 124 km/h	Mondeo Kaltstart	ECHO- Kampagne	Augsburg
1,4	0,30	0,30	0,29	0,30	0,30	0,32
2,1	0,40	0,40	0,40	0,41	0,40	0,43
3,6	0,54	0,54	0,53	0,54	0,54	0,57
6,6	0,70	0,75	0,70	0,70	0,75	0,74
14,4	1,21	1,20	1,25	1,28	1,20	1,25
30	1,80	2,10	2,03	1,89	2,10	2,25

R_{Gesamt} s^{-1}	$P(O_3)^{Max}$ [ppb/h]					
	München	Mondeo 28 km/h	Mondeo 124 km/h	Mondeo Kaltstart	ECHO- Kampagne	Augsburg
1,4	3,8	3,9	4,0	3,7	3,9	3,3
2,1	5,2	5,0	4,9	4,9	5,0	4,8
3,6	7,4	7,2	7,0	7,1	7,2	7,2
6,6	11,8	11,2	11,0	11,1	11,2	11,4
14,4	23,3	21,1	19,3	21,0	21,1	23,6
30	46,8	42,0	37,8	42,5	42,0	46,5

R_{Gesamt} s^{-1}	$OH^{Max} \cdot 10^6$ [molec · cm ⁻³]					
	München	Mondeo 28 km/h	Mondeo 124 km/h	Mondeo Kaltstart	ECHO- Kampagne	Augsburg
1,4	12,3	11,8	11,6	11,9	11,8	12,5
2,1	9,8	9,5	9,5	9,6	9,5	10,0
3,6	8,0	7,2	7,5	7,6	7,2	8,1
6,6	6,7	5,8	5,9	6,2	5,8	6,9
14,4	5,8	4,9	5,0	5,2	4,9	6,2
30	5,5	4,5	4,5	4,8	4,5	6,0

Tabelle 14: Berechnete $P(O_3)^{Max}$ –, OH^{Max} – und NO – Werte für ausgewählte Reaktivitäten ($R = 1,4 s^{-1}$, $2,1 s^{-1}$, $3,6 s^{-1}$, $6,6 s^{-1}$, $14,4 s^{-1}$ und $30 s^{-1}$) für den Münchener Mix, Mondeo 28 km/h, Mondeo 124 km/h, Mondeo Kaltstart, die ECHO-Kampagne und den Augsburg-Mix

In Tabelle 14 sind für eine Anzahl ausgewählter Reaktivitäten ($R = 1,4 s^{-1}$, $2,1 s^{-1}$, $3,6 s^{-1}$, $6,6 s^{-1}$, $14,4 s^{-1}$ und $30 s^{-1}$) die aus der MCM-Modellierung berechneten $P(O_3)^{Max}$ –, OH^{Max} – und NO – Werte für sechs verschiedenen Mixe aufgelistet. Auf

diese Weise ist es möglich, für die genannten Reaktivitäten die interessierenden Größen direkt miteinander zu vergleichen⁵⁴.

Es besteht ein direkter Bezug von Tabelle 14 zu Abbildung 114, indem für die dort ausgewählten Reaktivitäten und NO – Konzentrationen die zugehörigen zweidimensionalen Isoplethenflächen für $P(O_3)$ und OH dargestellt werden. Im $P(O_3)$ -Isoplethenplot beschreibt eine Isoplethe die Kurve gleicher $P(O_3)$ -Konzentration. Diese Kurve hat folgende Eigenschaften:

1. Bei konstant gehaltener Reaktivität R findet man bei Variation der NO – Konzentration genau ein Maximum für $P(O_3)^{Max}$. Das ist äquivalent mit der

Aussage: $\left. \frac{\partial(P(O_3))}{\partial NO} \right|_{R=const} = 0$

1. Für jedes $R_2 > R$ gilt: $P(O_3)(R_2, NO^1) = P(O_3)^{Max}$ und

$$P(O_3)(R_2, NO^2) = P(O_3)^{Max}, \text{ wobei gilt:}$$

$$NO^1 < NO_{Min} < NO^2$$

EKMA-Plots als Funktion der Reaktivität und NO – Konzentrationen haben die oben formulierten Eigenschaften. Analoge Betrachtungsweisen gelten auch für die OH -Isoplethen.

In den Isoplethenplots für $P(O_3)$ und OH wurden für jeweils gleiche Reaktivitätsintervalle gleiche Farbgebungen verwendet. Für die verwendeten Reaktivitätsintervalle gelten folgende Grenzen:

$$1,4 \text{ s}^{-1} < R < 2,1 \text{ s}^{-1}$$

$$2,1 \text{ s}^{-1} < R < 3,6 \text{ s}^{-1}$$

$$3,6 \text{ s}^{-1} < R < 6,6 \text{ s}^{-1}$$

$$6,6 \text{ s}^{-1} < R < 14,4 \text{ s}^{-1}$$

$$14,4 \text{ s}^{-1} < R < 30 \text{ s}^{-1}$$

$$R > 30 \text{ s}^{-1}$$

Alle sechs betrachteten Mixe besitzen außerordentlich ähnliche $P(O_3)$ – Verläufe bei Anstieg der Reaktivität:

⁵⁴ Es ist anzumerken, dass aus dem in Tabelle 14 aufgelisteten $P(O_3)^{Max}$ –, OH^{Max} – und NO – Werten der Verlauf der maximalen Ozonproduktion bzw. der Verlauf der OH - Konzentration für die jeweiligen Isoplethenplots konstruieren lässt (vgl. Abbildung 114 bzw. Abbildung 115).

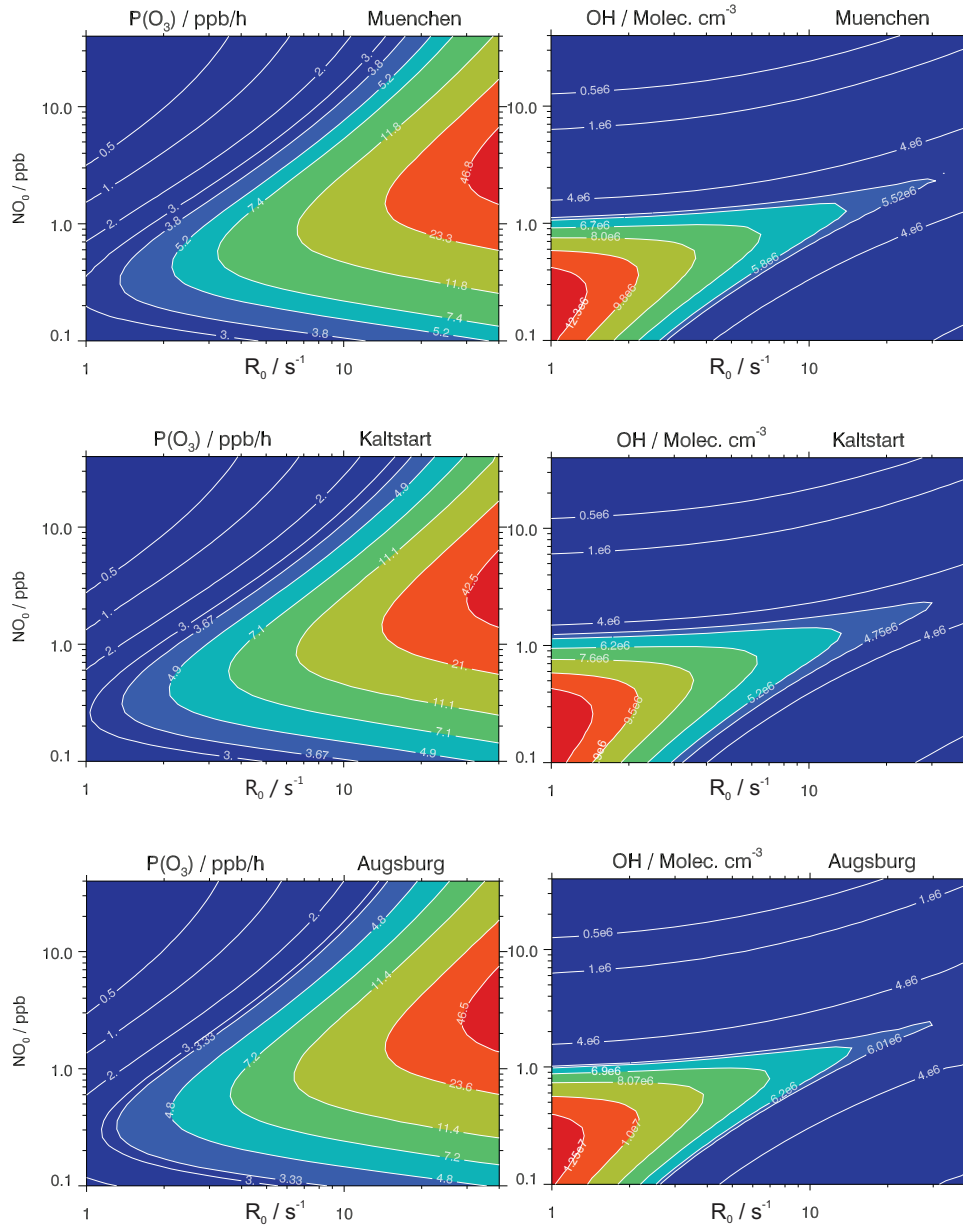


Abbildung 114a: Isoplethenplots für $P(O_3)$ und OH –Konzentration als Funktion der Reaktivität und NO -Konzentration. Für ausgewählte Reaktivitäten ($R = 1,4 s^{-1}$, $2,1 s^{-1}$, $3,6 s^{-1}$, $6,6 s^{-1}$, $14,4 s^{-1}$ und $30 s^{-1}$) sind die resultierenden Isoplethenkurven bezeichnet. Zur genauen Vorgehensweise siehe Abschnitt 9.3.5.1.

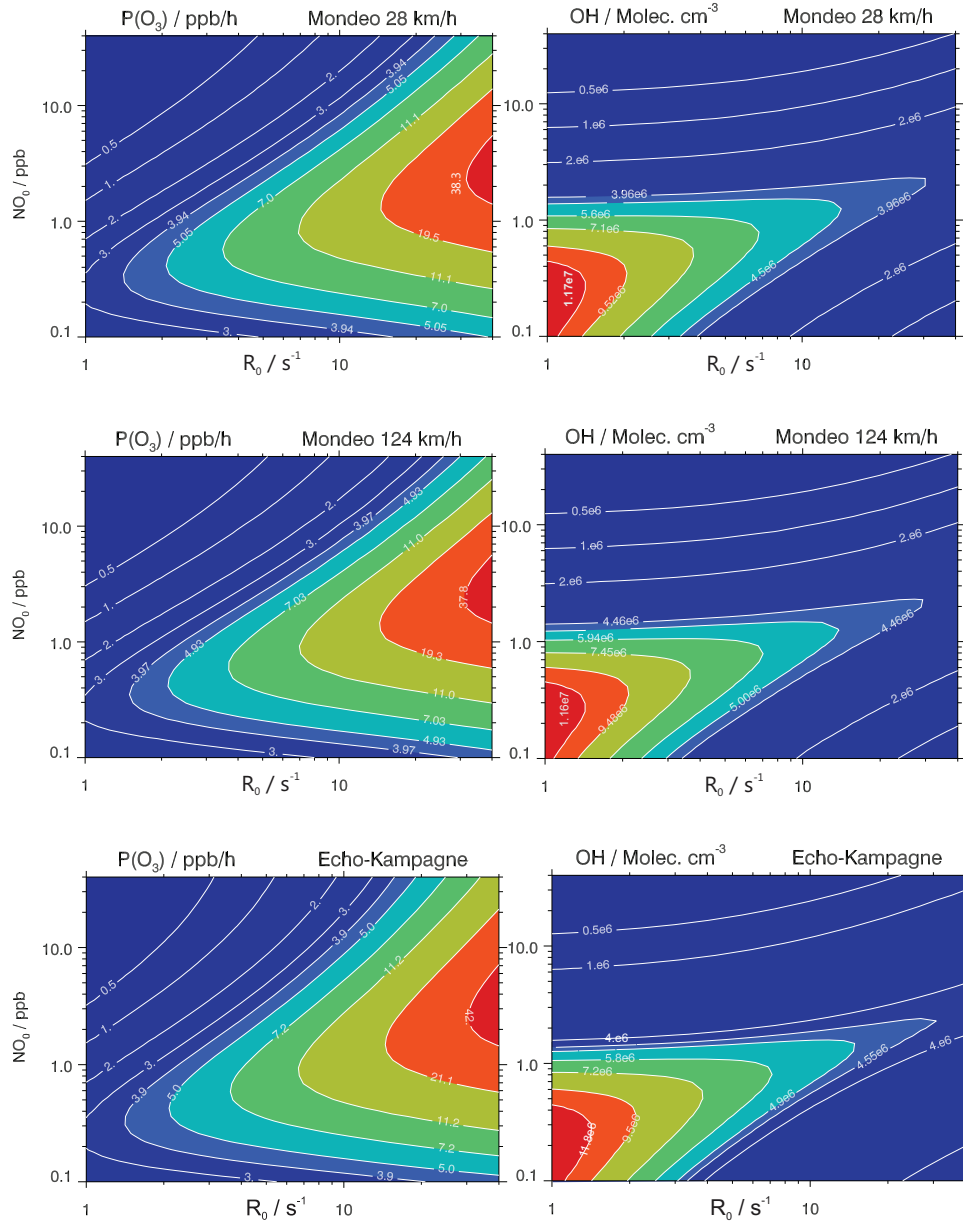


Abbildung 114b: Isoplethenplots für $P(O_3)$ und OH –Konzentration als Funktion der Reaktivität und NO -Konzentration. Für ausgewählte Reaktivitäten ($R = 1,4 \text{ s}^{-1}, 2,1 \text{ s}^{-1}, 3,6 \text{ s}^{-1}, 6,6 \text{ s}^{-1}, 14,4 \text{ s}^{-1}$ und 30 s^{-1}) sind die resultierenden Isoplethenkurven bezeichnet. Zur genauen Vorgehensweise siehe Abschnitt 9.3.5.1.

Zur Erläuterung soll die Vorgehensweise für das kleinste Intervall im Einzelnen erläutert werden: Gemäß $\left. \frac{\partial(P(O_3))}{\partial NO} \right|_{R=1,4\text{ s}^{-1}} = 0$ wird das $P(O_3)^{Max}$ für die Reaktivität von $1,4\text{ s}^{-1}$ bestimmt. Zur Darstellung des Verlaufes der Isoplethenkurve werden Reaktivität und NO variiert und gemäß Bedingung 2 bestimmt. Anschließend wird gemäß $\left. \frac{\partial(P(O_3))}{\partial NO} \right|_{R=2,1\text{ s}^{-1}} = 0$ das $P(O_3)^{Max}$ für die Reaktivität von $2,1\text{ s}^{-1}$ berechnet und der Verlauf der neuen Isoplethenkurve bestimmt. Zum Schluß wird im Isoplethenplot die Fläche aller $P(O_3)$ -Werte innerhalb der beiden so bestimmten Isoplethenkurven farblich gekennzeichnet. Eine analoge Vorgehensweise wurde für die OH -Isoplethenplots gewählt.

Auf diese Weise lassen sich die gleichen Reaktivitätsintervallen zugehörigen $P(O_3)$ - und OH -Flächen direkt einander zuordnen.

Resümee

- Die Unterschiede in den eingezeichneten Isoplethenkurven betragen für $P(O_3)$ maximal 10 %. Der Vergleich verschiedenster Emissions-Mixe belegt die Eignung der Parameter NO -Konzentration und Reaktivität für die Mix-unabhängige Darstellung der Ozonproduktionsrate $P(O_3)$.
- Die OH -Konzentration ist ebenfalls eine wichtige Kenngröße für einen VOC -Mix, da sie ein direktes Maß für die Oxidationskapazität eines Mixes darstellt. Die Größe Oxidationskapazität beschreibt die Fähigkeit eines Mixes zur Selbstreinigung. Im Falle der OH -Isoplethenkurven liegen die maximalen von MCM berechneten Unterschiede in der Größenordnung von 20 %.

9.3.5.2 Konsequenzen für Ozonreduktionsstrategien

In Abbildung 115 ist für vier Szenarien (München, Augsburg, Mondeo Kaltstart und ECHO-Kampagne 2003) die Lage des $P(O_3)$ -Wertes der Ausgangskonzentrationen (vgl. Anhänge) der unterschiedlichen Szenarien markiert. In Abbildung 114 wurde gezeigt, dass die NO, R -Darstellung der $P(O_3)$ -Isoplethenplots sich in guter Näherung invariant gegenüber einer Änderung des eingesetzten Mixes verhält. Für die Erstellung des in Abbildung 115 dargestellten Isoplethenplots der $P(O_3)$ -Bildung wurde der Mittelwert der vier VOC -Mixe gebildet und für die Berechnung verwendet.

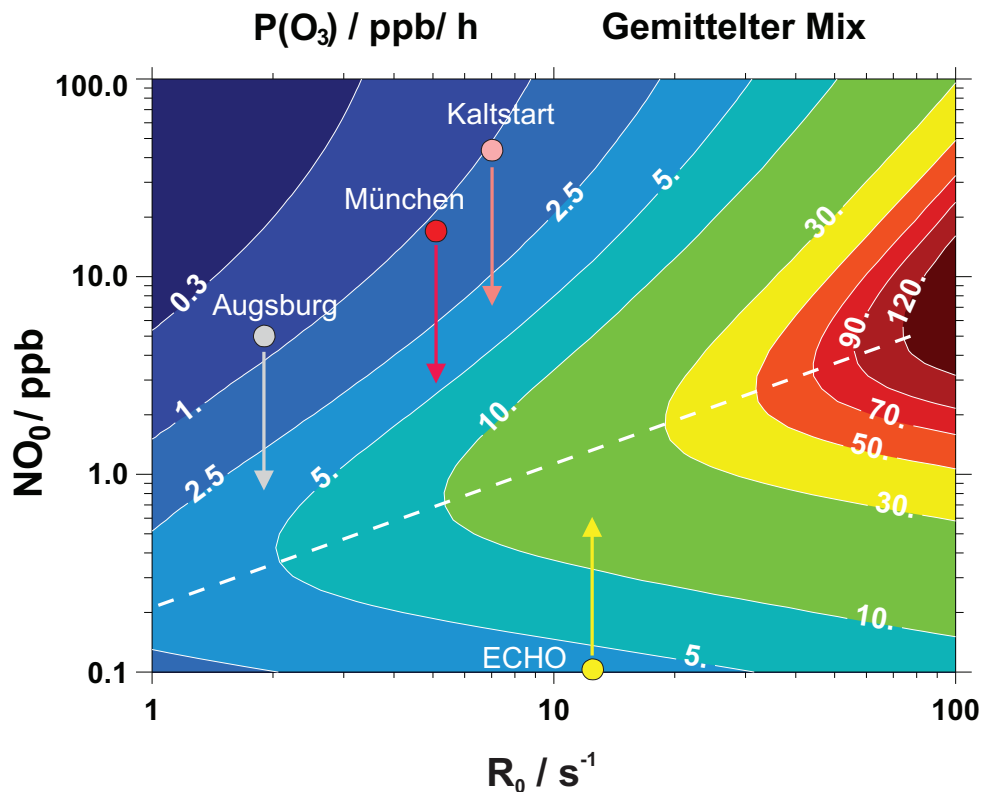


Abbildung 115: Isoplethenplot der Ozonproduktion für aus der Mittelwertbildung der vier verwendeten Mixe (Augsburg, München, Kaltstart, ECHO) als Funktion der Reaktivität und NO-Konzentration. Zusätzlich eingezeichnet wurden die Mittelwerte von gemessenen Reaktivitäten und NO-Konzentrationen für Augsburg, München, Kaltstart und ECHO-Kampagne. Der Verlauf der maximalen $P(O_3)$ -Bildung ($P(O_3)^{Max}$ -Kurve) ist als gestrichelte Linie markiert. Die eingezeichneten Pfeile deuten den Effekt einer selektiven NO-Konzentrationsveränderung bei konstanter Reaktivität an.

Zusätzlich wurde der Verlauf der maximalen $P(O_3)$ -Bildung ($P(O_3)^{Max}$ -Kurve) markiert. Ausserdem wurden die für die verschiedenen Kampagnen berechneten Mittelwerte von VOC und NO eingetragen (= Startverhältnisse $(VOC)_0, (NO)_0$).

Die Lage der Startverhältnisse $(VOC)_0, (NO)_0$ unterscheidet sich für die drei anthropogen dominierten Mixe von der des biogen dominierten Mixes. Während sich die Startverhältnisse bei den anthropogen dominierten Mixe stets oberhalb der $P(O_3)^{Max}$ -Kurve gruppieren (vgl. Abbildung 115, $P(O_3)$ -Isoplethen), liegen die Startverhältnisse des ECHO-Mixes klar unterhalb der $P(O_3)^{Max}$ -Kurve. In Abschnitt 9.3.3 sind für den eindimensionalen Fall die Bedingungen für

a) VOC-Limitierung: $\frac{\partial(P(O_3))}{\partial(NO)} < 0$

und

b) NO-Limitierung: $\frac{\partial(P(O_3))}{\partial(NO)} > 0$

genannt. Da aus Abbildung 99 unmittelbar zu entnehmen ist, dass für $P(O_3)^{Max}$ als Funktion von NO gilt:

c) $P(O_3)^{Max} \equiv \frac{\partial(P(O_3))}{\partial(NO)} = 0$,

liegt der ECHO-Mix im Bereich der NO -limitierter Startverhältnisse, während die Startverhältnisse der anthropogenen Mixe im Bereich der VOC – Limitierung liegen (vgl. Abbildung 115, $P(O_3)$ – Isoplethen).

Insgesamt zeigt sich in der Literatur, dass anthropogene Mixe ausgesprochen ähnliche Emissionszusammensetzungen besitzen (vgl. mittleres urbanes VOC – Emissionsszenario für Deutschland in [Mannschreck et al. 2002b] und Messungen in verschiedenen urbanen Gebieten [Bruckmann et al. 1983 und 1988, Abraham et al. 1994, Ellermann et al. 1995, Schmitz et al. 1997, Thijssse und van Oss 1997, Mannschreck et al. 2002a, Winkler et al. 2002]).

Nimmt man an, dass die Stickoxidkonzentration beliebig verringert werden können, so bewegen sich die eingezeichneten Punkte aller drei anthropogen dominierten Mixe auf Geraden parallel zur NO -Achse (vgl. eingezeichnete Pfeile). In jedem Falle führt eine selektive Reduzierung der Stickoxidkonzentration in Bereiche mit erhöhter $P(O_3)$ – Bildung und somit zu einer Steigerung der Ozonproduktion. Dieser Effekt tritt am deutlichsten beim Kaltstart-Mix zutage. Eine selektive Reduktion der Stickoxide würde seine Fähigkeit zur Ozonproduktion von zunächst etwa einem ppb/h auf mehr als 10 ppb/h anwachsen lassen, wenn im Isoplethendiagramm der Bereich maximaler Ozonproduktion durchschritten wird.

Nach dem Überschreiten der $P(O_3)^{Max}$ -Kurve nimmt die Fähigkeit eines Mixes zur $P(O_3)$ – Bildung infolge Stickoxid-Limitierung immer weiter ab. Dieser Zustand beschreibt die Eigenschaften des biogen dominierten ECHO-Mixes. Seine Fähigkeit zur Ozonbildung wird begrenzt durch die zur Verfügung stehende NO -Konzentration, welche notwendig ist, um HO_2 - und RO_2 -Radikale zu rezyklieren (vgl. Abbildung 99). Erst eine zusätzliche Injektion von Stickoxiden versetzt den ECHO-Mix in den Zustand maximaler Ozonproduktion. In der Realität ist diese Situation in guter Näherung dann realisiert, wenn ein biogen dominierter Mix z. B. aus einem großflächigen Waldgebiet durch die Stickoxidemissionen einer Autobahn mit NO

„aufgeladen“ wird und auf diese Weise seine $P(O_3)$ -Bildung um ein Mehrfaches steigern kann.

In der Literatur sind verschiedene experimentelle Studien beschrieben, in denen entweder über direkte Messungen von HO_2 und RO_2 oder aber über das photostationäre Gleichgewicht Abschätzungen für $P(O_3)$ durchgeführt wurden [z. B. Parrish et al. 1986, Ridley et al. 1992, Cantrell et al. 1993, Frost et al. 1998, Pätz et al. 2000, Mihelcic et al. 2003, Thornton et al. 2003]. Es wurden maximale Ozonproduktionsraten zwischen ca. 10 ppb/h ([Mihelcic et al. 2003], vgl. auch Abbildung 99) und bis zu 35 ppb/h in den USA (berechnet aus dem photostationären Gleichgewicht [Thornton et al. 2003]) gefunden, in Mexico City sogar bis zu 50 ppb/h [Wood et al. 2009]. Die in den Modellrechnungen für die Isoplethenplots in Abbildung 114a und b auftretende Variationsbandbreite für $P(O_3)$ deckt somit die Maximalwerte der experimentell ermittelten $P(O_3)$ -Werte ab.

9.3.6 Grenzen der mixunabhängigen $P(O_3)$ -Betrachtungsweise

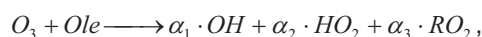
Im vorangegangenen Kapitel wurde mehrfach auf die hohe Ähnlichkeit der $P(O_3)$ -Isoplethenplots (vgl. Abbildung 114a und b) hingewiesen, welche in guter Näherung eine Mix-unabhängige Beschreibung der Ozonproduktion erlauben. Die Grund für diesen Umstand wurde bereits genannt: OH – Radikale verursachen mehr als 90 % des VOC – Umsatzes in der Atmosphäre (vgl. auch Tabelle 8). Dies ist die eigentliche Begründung für die Universalität der OH – Reaktivitätsskala.

Die Mix-Invarianz der OH – Reaktivitätsskala für $P(O_3)$ ist in guter Näherung gültig für praktisch alle betrachteten Konzentrationsbereiche von Stickoxiden und Reaktivitäten. Merkbare Unterschiede in der Ozonproduktionsrate werden ausschließlich im Bereich hoher Reaktivitäten gefunden, deren Ursachen hier diskutiert werden sollen:

- Unterschiedliche CO -Anteile in atmosphärischen VOC -Mischen beeinflussen die $P(O_3)$ -Bildung. Wie bereits in Abschnitt 9.2 gezeigt wurde (Gln. 9.27a – 9.27g), liegt die Ozonproduktion von CO um den Faktor zwei unter der vom einfachsten Kohlenwasserstoff Methan.
- Im gleichen Abschnitt wurde gezeigt, dass die Photolyse von $HONO$ (Gl. 9.14) und von $HCHO$ (Gl. 9.16) zur zusätzlichen Produktion von OH und

HO_2 und somit zum Anstieg der $P(O_3)$ -Produktionsrate gegenüber der VOC -Oxidation über OH -Radikale führt.

- Alkene und Alkadiene (beide zusammengefasst als „*Ole*“) reagieren mit Ozon und bilden zusätzliche OH -, HO_2 - und RO_2 -Radikale, welche ebenfalls die Ozonbildung antreiben:



mit $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ substanzspezifische Anteile.

9.3.6.1 Einfluss der CO-Chemie

Die Bedeutung der CO -Chemie auf den Isoplethenverlauf von $P(O_3)$ wurde anhand des Münchener Standard-Mixes untersucht. Im Falle einer reinen CO -Chemie werden ausschließlich HO_2 -Radikale gebildet. Dies hat zur Konsequenz, dass die Ozonproduktion im Vergleich zur VOC -Chemie auf die Hälfte absinkt (vgl. auch Abschnitt 9.2).

Es wurden Isoplethenplots für zwei verschiedene Fälle durchgerechnet: Zum einen wurde unabhängig von der eingesetzten VOC -Konzentration eine konstante Hintergrundkonzentration von 100 ppb CO (CO_0) angesetzt (dieser Wert ist typisch für atmosphärische Hintergrund-Mischungsverhältnisse über dem Atlantik der nördlichen Hemisphäre). Diese Ergebnisse wurden mit den Resultaten einer Isoplethenrechnung verglichen, bei denen die CO -Konzentration in Abhängigkeit von der Reaktivität gemäß

$$CO(VOC) = CO_0 + 60 \text{ ppb} \cdot \left(\frac{R_{VOC}}{R_{VOC-München}} \right) \quad (9.31)$$

ermittelt wurde⁵⁵.

⁵⁵ Tendenziell entspricht die Annahme einer konstanten Hintergrundkonzentration CO_0 dem Idealfall biogener Bedingungen, bei denen keine Co-Emission von VOC und CO stattfindet. Für die hier betrachtete maximale Reaktivität von 40 s^{-1} ergibt sich hieraus ein VOC/CO -Verhältnis von 79. Der Ansatz (9.31) setzt hingegen einen festen Wert für eine Co-Emission von VOC und CO an, wie er für anthropogen belastete Gebiete typisch ist. Für eine Reaktivität von 40 s^{-1} ergibt sich somit ein VOC/CO -Reaktivitätsverhältnis von 4.5.

Abbildung 116 zeigt das Resultat der Differenzbildung aus beiden Isoplethenrechnungen, bei der für jeweils gleiche (NO, R) -Startwerte die Differenz $(P(O_3)(CO_0) - P(O_3)(VOC))$ bestimmt wurde.

Stärksten Abweichungen treten bei höchsten Reaktivitäten und NO -Mischungsverhältnissen von ca. 6 – 8 ppb auf. Allerdings ist der Einfluß CO -Chemie auf die Ozonproduktionsrate im gesamten betrachteten Bereich mit weniger als einem Prozent Unterschied gering.

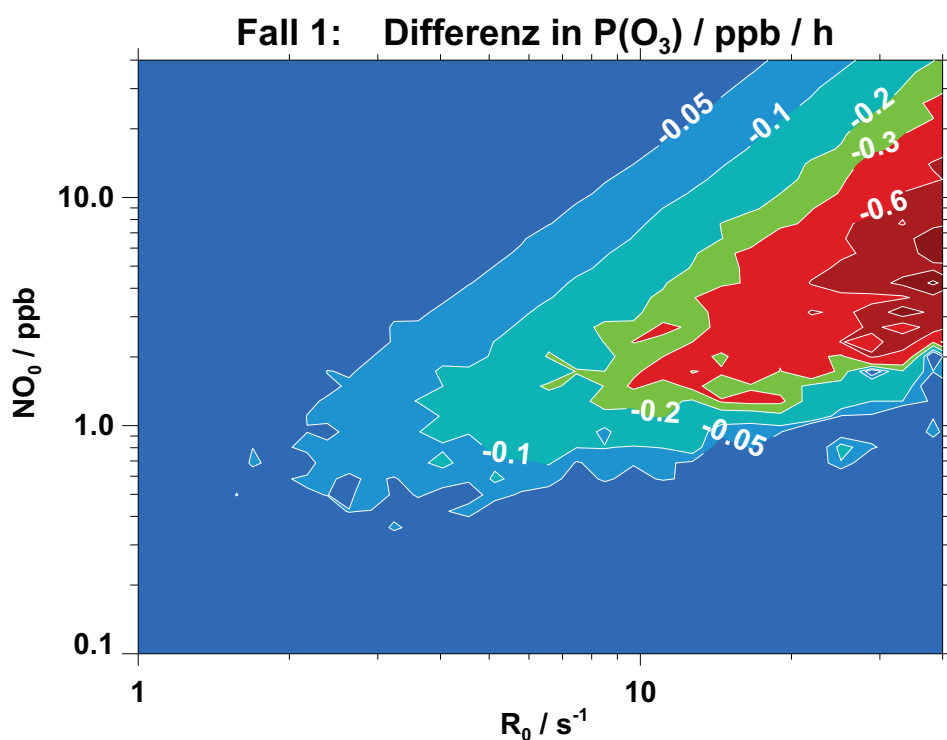


Abbildung 116: Einfluß unterschiedlicher VOC/CO -Verhältnisse auf die Ozonbildung. Resultat der Differenzbildung aus zwei Isoplethenrechnungen, bei der für jeweils gleiche (NO, R) -Startwerte die Differenz $(P(O_3)(CO_0) - P(O_3)(VOC))$ bestimmt wurde.

$P(O_3)(CO_0)$: $CO_0 = 100$ ppb, CO unabhängig von der VOC -Reaktivität

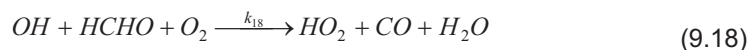
$P(O_3)(VOC)$: $CO(VOC)$ variiert gemäß (GL 9.31).

9.3.6.2 Einfluss der Formaldehyd-Chemie

Formaldehyd wird in Gegenwart von Sonnenlicht photochemisch zersetzt und stellt damit eine bedeutende Radikalquelle dar. Die Umwandlung von $HCHO$ erfolgt auf zwei verschiedenen Wegen:



Außerdem wird $HCHO$ auch durch OH -Radikale abgebaut.



Beide Prozesse erzeugen HO_2 -Radikale, welche in die Ozonproduktion eingreifen (vgl. Abbildung 99). Allerdings ist nur (9.43b) im gesamten betrachteten NO -Bereich wirksam, da diese Reaktion im Gegensatz zu (9.18) unabhängig von der herrschenden OH -Konzentration ist. Damit beeinflusst die Gegenwart von $HCHO$ in einem VOC -Mix die photochemische Ozonbildung in anderer Weise als nur über den OH -Abbau.

Die wesentlichen Quellen für atmosphärische Formaldehyd-Konzentrationen stellen direkte Emissionen und die Produktion von $HCHO$ aus dem VOC -Abbau dar. In der Literatur wird für belastete Bedingungen das Verhältnis zwischen direkten $HCHO$ -Emissionen und der $HCHO$ -Bildung aus sekundären VOC -Reaktionen mit etwa 1/3 zu 2/3 angegeben [Altshuller 1993, Kawamura et al. 2000].

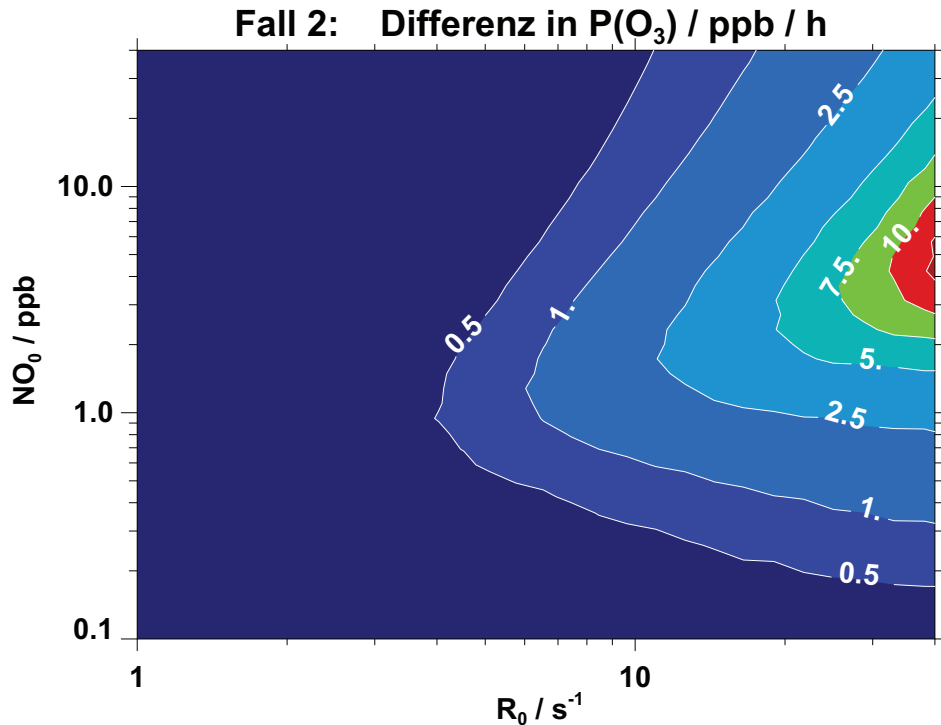


Abbildung 117: Einfluß unterschiedlicher Formaldehyd-Anteile auf die Ozonbildung. Resultat der Differenzbildung aus zwei Isoplethenrechnungen, bei der für jeweils gleiche (NO, R) -Startwerte die Differenz $(P(O_3)(CO_0) - P(O_3)(VOC))$ bestimmt wurde.

$P(O_3)(HCHO = 1,05 \text{ ppb})$: R 1, $HCHO(VOC)$ variiert gemäß (GL 9.44)

$P(O_3)(HCHO = 0 \text{ ppb})$ R 2, unabhängig von der VOC -Reaktivität

Wiederum wurde als Testfall der Münchener Mix betrachtet, wobei die im Mix enthaltene $HCHO$ -Konzentration von 1,05 ppb unter Beibehaltung gleicher Reaktivität auf Null gesetzt wurde. Diese Ergebnisse wurden mit den Resultaten einer Isoplethenrechnung verglichen, bei denen die $HCHO$ -Konzentration in Abhängigkeit von der Reaktivität gemäß

R 1 : $A = 1,05 \text{ ppb } HCHO$

$$HCHO(R) = A \cdot \left(\frac{R_{VOC}}{R_{VOC-München}} \right) \quad (9.44)$$

R 2 : $A = 0 \text{ ppb } HCHO$

unter Erhalt gleicher Gesamt-Reaktivität gewählt wurde.

Abbildung 117 zeigt das Resultat der Differenzbildung aus den beiden Isoplethenrechnungen, bei der für jeweils gleiche (NO, R) -Startwerte die Differenz $(P(O_3)(R\ 1) - P(O_3)(R\ 2))$ bestimmt wurde.

Es zeigt sich, dass für den Reaktivitätsbereich unterhalb von $10\ s^{-1}$ und für den gesamten NO -Bereich von $0,1\ ppb < NO < 40\ ppb$ der Einfluß der $HCHO$ -Chemie weniger als ein ppb / h ausmacht. Erst für höchste Reaktivitäten steigt der Einfluß des Formaldehyds in einem eng begrenzten NO -Bereich zwischen $6 - 10\ ppb$ an und sorgt für einen Anstieg von $P(O_3)$ in der Größenordnung von $20\ \%$.

9.3.6.3 Ozonolyse und zusätzliche OH -, HO_2 - und RO_2 -Produktion

Bei den bisherigen Betrachtungen zur OH -Reaktivität und der resultierenden Ozonbildung wurden wegen der weit bedeutenderen Rolle des OH die Reaktionen der VOC mit Ozon zwar in den MCM-Modellierungen berücksichtigt, aber der Einfluß auf die Ozonbildungsrate bislang nicht genauer untersucht. Während für Alkane dieser Reaktionspfad völlig unbedeutend ist (vgl. Tabelle 8), stellen die Reaktionen von Olefinen mit Ozon teilweise einen durchaus bedeutenden Abbauweg dar. Dies gilt insbesondere für einige biogen emittierte $VOCs$. Neben dem Abbau der Olefine über OH -Radikale, der ebenfalls zur RO_2 -Bildung führt, wurden in der Literatur teilweise erhebliche OH -Ausbeuten β mit $\beta = \frac{[OH]}{[Terpen_i]}, i = \alpha - Pinen, \dots$ bei der

Ozonolyse von Terpenen beobachtet [Hatakeyama et al. 1989, Chew und Atkinson 1996, Heitlinger et al. 1998, Siese et al. 2001]. Aber auch bei vorwiegend anthropogen emittierten Olefinen führt der VOC -Abbau durch Ozonolyse zur Aldehyd-Bildung und zur Erzeugung zusätzlicher OH -, HO_2 - und RO_2 -Radikale. α -Pinen besitzt eine atmosphärische Lebensdauer gegenüber Ozon (bei $60\ ppb$) von etwa zwei Stunden. Gegenüber OH hat α -Pinen bei einer OH -Konzentration von $5 \cdot 10^6\ Molek./cm^3$ eine Lebensdauer von etwa einer Stunde.

Im Folgenden wird wiederum der Einfluss auf die Ozon-Bildungsrate anhand des Münchener Mixes untersucht und der Vergleich mit dem Standardfall dargestellt (vgl. Abbildung 114a). Auch in diesem Falle bleibt die Gesamt-Reaktivität für beide Fälle konstant.

$$\alpha - Pinen(R) = A \cdot \frac{R_{VOC}}{R_{VOC-München}} \quad (9.45)$$

R 1 : $A = 1,0\ ppb\ \alpha - Pinen$
R 2 : $A = 0\ ppb\ \alpha - Pinen$

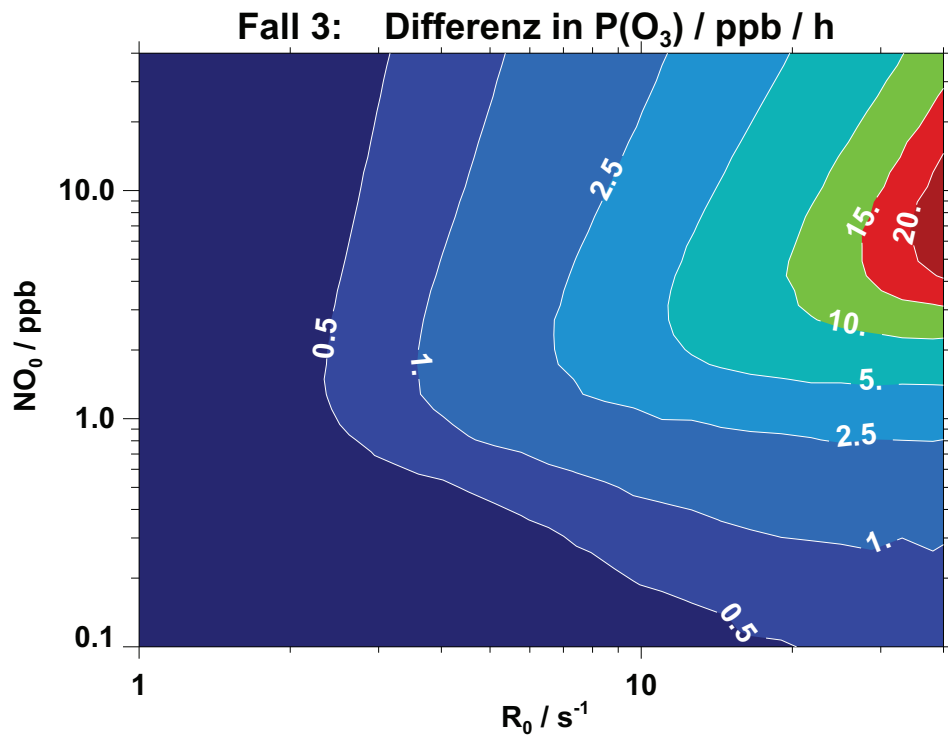


Abbildung 118: Einfluß unterschiedlicher α -Pinen-Anteile auf die Ozonbildung. Resultat der Differenzbildung aus zwei Isoplethenrechnungen, bei der für jeweils gleiche (NO, R) -Startwerte die Differenz $(P(O_3)(R\ 1) - P(O_3)(R\ 2))$ bestimmt wurde.

: R 1, α -Pinen(VOC) variiert gemäß (GL 9.45)

$P(O_3)(\alpha\text{-Pinen} = 0\text{ ppb})$ R 2, gültig für den gesamten Reaktivitätsbereich

Abbildung 118 zeigt das Resultat der Differenzbildung aus den beiden Isoplethenrechnungen, bei der für jeweils gleiche (NO, R) -Startwerte die Differenz $(P(O_3)(R\ 1) - P(O_3)(R\ 2))$ bestimmt wurde.

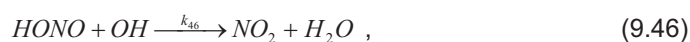
Es zeigt sich, dass für den Reaktivitätsbereich unterhalb von $5\ s^{-1}$ und für den gesamten NO -Bereich von $0,1\ ppb < NO < 40\ ppb$ der Einfluß der α -Pinen-Chemie weniger als $1\ ppb/h$ ausmacht. Erst für höchste Reaktivitäten steigt der Einfluß der α -Pinen-Ozonolyse in einem eng begrenzten NO -Bereich zwischen $6 - 10\ ppb$ an und sorgt für einen Anstieg von $P(O_3)$ in der Größenordnung von $40\ \%$.

9.3.6.4 Einfluß der HONO-Chemie

HONO wird in der Gegenwart von Sonnenlicht mit einer Lebensdauer von ca. 500 s photochemisch zersetzt.



Daneben reagiert *HONO* mit *OH* und bildet somit eine Senke für atmosphärische Radikale



mit $k_{7,46}(T = 298K) = 4,5 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

Von Relevanz für die Ozonproduktion ist allerdings nur die GL (9.14). Der Einfluss auf die Ozon-Bildungsrate wurde anhand des Münchener Mixes unter realitätsnahen Bedingungen [Kleffmann 2007] untersucht und der Vergleich mit dem Standardfall dargestellt (vgl. Abbildung 114a).

R 1 : *HONO* = 0,05 ppb = const

R 2 : *HONO* = 0,0 ppb

Abbildung 119 zeigt das Resultat der Differenzbildung aus den beiden Isoplethenrechnungen, bei der für jeweils gleiche (*NO*, *R*)–Startwerte die Differenz ($P(O_3)(R\ 1) - P(O_3)(R\ 2)$) bestimmt wurde.

Es zeigt sich, dass der Einfluß von *HONO* auf die Ozonbildung im Vergleich zu HCHO und der Ozonolyse von α –*Pinen* relativ unbedeutend ist. Im Maximum bei höchster Reaktivität erreicht die zusätzliche Ozonproduktion einen Wert von ca. 8 %.

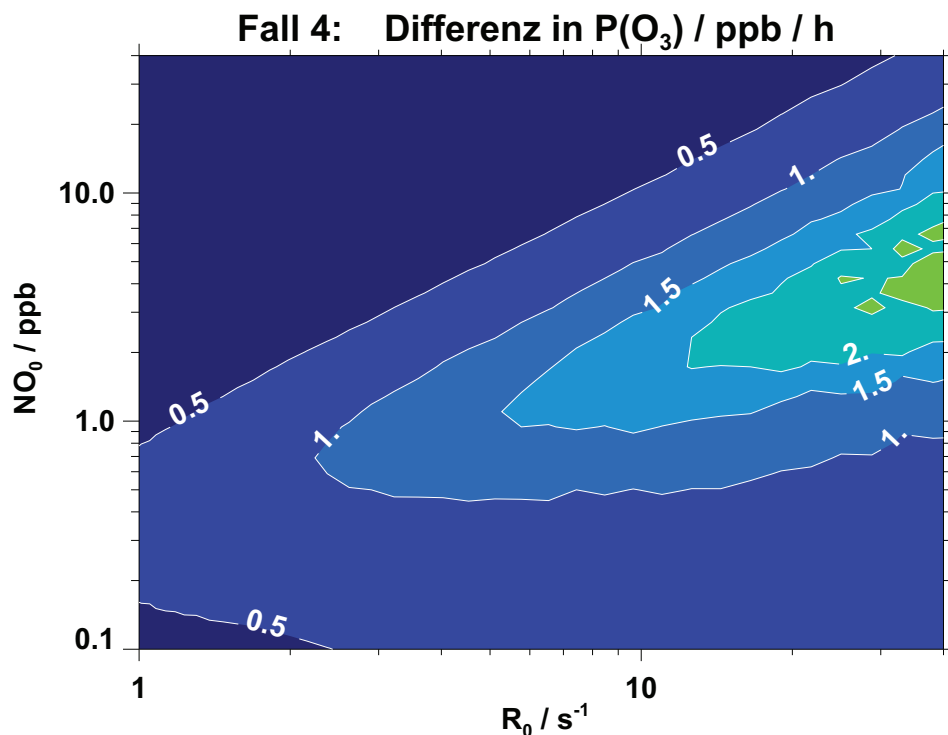


Abbildung 119: Einfluß unterschiedlicher *HONO*-Anteile auf die Ozonbildung. Resultat der Differenzbildung aus zwei Isoplethenrechnungen, bei der für jeweils gleiche (*NO*, *R*)–Startwerte die Differenz ($P(O_3)(R\ 1) - P(O_3)(R\ 2)$) bestimmt wurde.

$P(O_3)(HONO = 0,05\ ppb)$: R 1, unabhängig von der *VOC*-Reaktivität

$P(O_3)(HONO = 0\ ppb)$ R 2, gültig für den gesamten Reaktivitätsbereich

Zum Abschluß dieses Abschnittes sollen die oben diskutierten Effekte anhand des Vergleiches der Isoplethen-Differenzplots diskutiert werden. Abbildung 120 zeigt in Form eines Isoplethen-Differenzplots die Unterschiede in der berechneten Ozonbildung zwischen dem Münchener Mix und dem ECHO-Mix.

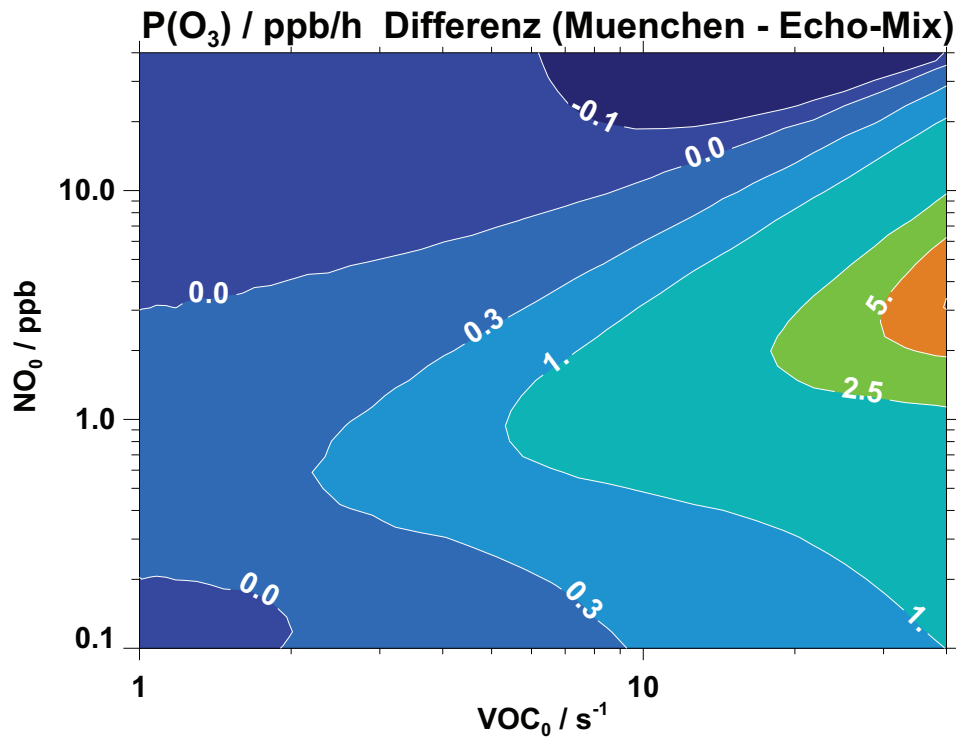


Abbildung 120: Isoplethen-Differenzenplots der Ozonproduktion in ppb/h: (Münchener Mix – ECHO-Mix)

Für eine OH -Reaktivität von 30 s^{-1} wird für den Münchener Mix im Vergleich zum ECHO-Mix eine um etwa 10 % höhere Ozonbildungsrate beobachtet. Auf Grund der Höhe des Unterschiedes von mehr als 5 ppb/h kommen als Erklärung nur unterschiedliche Ozonolyseanteile bzw. unterschiedliche hohe $HCHO$ -Anteile in Betracht. In beiden Fällen kommt es bei erhöhten Anteilen zu zusätzlicher Radikalbildung, welche die $P(O_3)$ -Bildung gegenüber der alleinigen Umsetzung über OH ansteigen lassen.

Die Resultate der MCM-Rechnungen liefern im Falle des ECHO-Mixes für eine OH -Reaktivität von 30 s^{-1} (vgl. Tabelle 14) eine um 4,8 ppb/h geringere Ozonproduktion als beim Münchener Mix. Gleichzeitig ist die zugehörige „Ozon-Reaktivität“ ($:= \sum (k_i^{O_3} \cdot VOC_i)$) bezüglich der Reaktion von Alkenen und Alkadienen mit Ozon für den Münchener Mix um den Faktor zwei größer als beim ECHO-Mix.

Auf der anderen Seite beträgt beim Münchener Mixes der $HCHO$ -Anteil an der Gesamt- OH -Reaktivität lediglich 4,3 %, für den ECHO-Mix liegt der entsprechende Anteil hingegen bei 7 %. Eine Absenkung des $HCHO$ -Anteils im ECHO-Mix von 7 %

auf 4,3 % führt unter Erhalt gleicher Gesamt-*OH*-Reaktivität von 30 s^{-1} zu einer Reduktion der Ozonproduktionsrate von 42 ppb/h auf 36,5 ppb/h.

Somit ist zu schlussfolgern, dass die Ozonolyse für den Münchener Mix bei einer *OH*-Reaktivität von 30 s^{-1} mit circa 9 ppb/h etwa 20 % zur $P(O_3)$ -Bildung beiträgt.

Der tatsächliche Unterschied in den gefundenen $P(O_3)$ -Bildungen zwischen Münchener- und ECHO-Mix wird vermindert durch den um den Faktor 1,6 höheren Prozentsatz des *HCHO*-Anteils im ECHO-Mix, so dass die Differenz in $P(O_3)$ auf einen Wert von 4,8 ppb/h reduziert wird.

In jedem Falle wird anhand dieses Beispiels deutlich, dass für unterschiedliche *VOC*-Mixe merkbare Abweichungen von der *OH*-Reaktivitätsskala erst für höchste Reaktivitäten auftreten, wie sie allenfalls in städtischen Ballungsgebieten auftreten können. Von Relevanz für die photochemische Ozonbildung ist hingegen der Bereich der Isoplethenplots mit maximaler Ozonbildung (vgl. Abbildung 115), welcher nach Transport der Luftmassen aus den Quellregionen infolge von Verdünnungsprozessen erreicht wird.

9.3.7 Untersuchungen zur photochemischen Alterung

In diesem Abschnitt soll untersucht werden, welche Auswirkungen die weitere Prozessierung auf die Zusammensetzung des Mixes⁵⁶ besitzt. [Derwent et al. 2003, Derwent et al. 2005] haben ähnliche Untersuchungen mittels Koppelung eines Trajektorienmodells mit dem Master Chemical Mechanism durchgeführt.

Für die hier durchgeführten Untersuchungen wurden exemplarisch der Datensatz der verkehrsnahen Münchener Immissionsmessungen und der Datensatz der ECHO-Mixes ausgewertet. Beide Start-Emissionsmixe wurden verschiedenen Prozessierungszeiten (1 h, 2 h, 4 h, ...) ausgesetzt und die resultierenden Konzentrationen der primären Spurengase (*VOC*, *NO*) und der sekundär gebildeter Oxidationsprodukte (Aldehyde, Ketone) einander gegenübergestellt. Der hier vorgestellte modellmäßig vollzogene Prozessablauf entspricht der Untersuchung des Alterungsvorgangs in einer Atmosphärensimulationskammer, wie er unter realen Konzentrationsbedingungen an der Jülicher „SAPHIR“-Kammer durchgeführt werden kann.

⁵⁶ Es soll darauf hingewiesen werden, dass die hier untersuchte photochemische Alterung lediglich die Alterungsprozesse infolge chemischer Abbauprozesse umfasst, wie sie in einer Atmosphären-Simulationskammer untersucht werden. Zusätzliche Verdünnungs- und Mischungsprozesse, wie sie insbesondere während des Transports belasteter Luftmassen in entferntere „Reinluftgebiete“ auftreten, bleiben bei dieser Betrachtung unberücksichtigt.

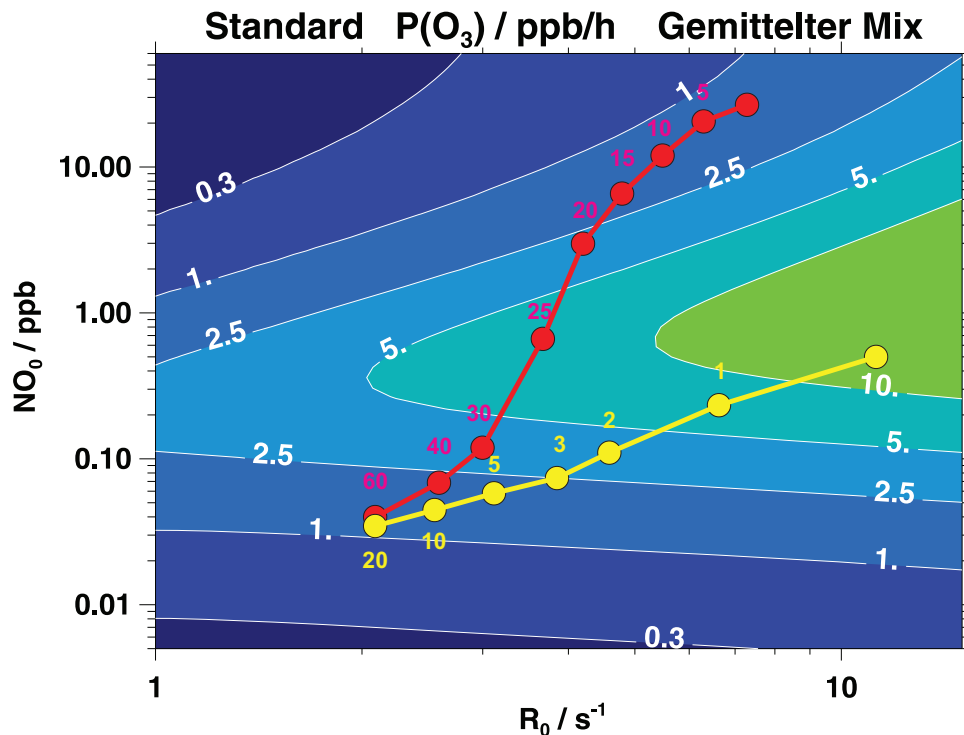


Abbildung 121: Veränderung der Gesamt-Reaktivität R_0 als Funktion der Prozessierungszeit. Für den Münchener Mix (rot) und den ECHO-Mix (gelb) wurden für die verschiedenen Prozessierungszeiten aus Gründen der Vergleichbarkeit in allen Fällen konstante Strahlungsbedingungen (Bedingungen: 21.06., 13:00 Uhr) gewählt. Im Falle des biogen dominierten ECHO-Emissionsmixes beträgt die Verringerung der Reaktivität nahezu eine Größenordnung innerhalb von 10 Stunden, während für eine Abnahme des anthropogenen Mixes um den Faktor 10 etwa 50 Stunden benötigt werden.

Um eine Vergleichbarkeit der Resultate zu gewährleisten, wurde für die verschiedenen modellierten Reaktionszeiten in allen Fällen konstante Strahlungsbedingungen (21.06., 13:00 Uhr) gewählt⁵⁷.

⁵⁷ Der Effekt dieser Vereinheitlichung der Strahlungsflüsse für verschiedene Prozessierungszeiten soll beispielhaft für das Resultat des Integrals $\int J_{NO_2} dt$ veranschaulicht werden: Für einen wolkenfreien Tag liefert das Integral $\int_{t=0}^{t=86400} J_{NO_2} dt = 320$. Bei konstanten

Strahlungsbedingungen $J_{NO_2}(t) = J_{NO_2}(13:00, 21. \text{ Juni})$ liefert das Integral $\int_{t=0}^{t=86400} J_{NO_2} dt = 715$, so dass die längste Prozessierungszeit (60 h) einer realen photochemischen Exposition des Mixes von etwa 6 Sommertagen entspricht.

Abbildung 121 stellt die Verläufe der chemischen Prozessierung und ihre Auswirkungen auf Gesamt-Reaktivität R_0 mit $R_0 = R_{VOC} + R_{CO} + R_{CH_4}$ und NO -Konzentration als Funktion der Prozessierungszeit dar.

Der Startpunkt des Münchener Innenstadtmixes liegt wegen der hohen Stickoxid-Emissionen klar im „ VOC -limitierten Bereich“ der Isoplethenfläche. In den ersten Stunden der chemischen Prozessierung nimmt die Stickoxidkonzentration deutlich schneller ab als die der VOC , da beim Münchener Mix zunächst R_{NO_x} deutlich größer als R_{VOC} ist (das VOC/NO_x -Verhältnis des Münchener Mixes beim Start der Prozessierung beträgt $0,6 [s^{-1}/s^{-1}]$). Nach etwa 16 Stunden besitzt der Mix ein VOC/NO_x -Verhältnis von eins und der Mix durchläuft den Bereich maximaler Ozonproduktion. Zwischen 20 und 30 Stunden findet die größte Ozonproduktion statt, wobei der Stickoxidabbau deutlich rascher erfolgt als der Abbau der VOC . In diesem Bereich beträgt die mittlere Abbaurate von $VOC/NO = 0,44 [s^{-1}/s^{-1}]$. Für Prozessierungszeiten zwischen 30 und 60 Stunden flacht die Abbaukurve unter gleichzeitiger Verringerung der $P(O_3)$ -Produktion spürbar ab. Dies liegt daran, dass die mittlere Lebensdauer sekundärer Oxidationsprodukte im Mittel niedriger liegt als die Abbaurate der Stickoxide. Die Begrenzung der $P(O_3)$ -Produktion wird verursacht durch die inzwischen sehr niedrige „Rest“-Konzentration des Katalysators NO (Bereich der NO -Limitierung). Nach etwa 60 Stunden Reaktionszeit sind auch die kürzerlebigen Oxidationsprodukte (hauptsächlich Aldehyde) im verbleibenden VOC -Mix weitgehend abgebaut und die restliche Reaktivität des Mixes wird dominiert durch die langlebigen Komponenten CO und CH_4 .

Im Gegensatz zum Münchener Mix startet die Prozessierung des ECHO-Mixes bereits leicht unterhalb des $P(O_3)_{MAX}$ -Verlaufes (vgl. auch Abbildung 115). Auf Grund des sehr viel höheren VOC/NO_x -Verhältnisses zu Beginn der Prozessierung verläuft die Prozessierungskurve des ECHO-Mixes nahezu konstant und zudem sehr viel flacher als die des Münchener Mixes. Die Abbaurate des ECHO-Mixes beträgt für den gesamten Zeitbereich von 20 Stunden ($VOC/NO \approx 20 [s^{-1}/s^{-1}]$). Dieser Wert macht deutlich, dass beim ECHO-Mix der VOC -Abbau erheblich schneller verläuft als beim Münchener Mix, bei dem über einen weiten Zeitbereich vornehmlich ein Stickoxidabbau erfolgt. Da die Prozessierung des ECHO-Mixes im Gegensatz zu der des Münchener Mixes nicht durch anfängliche VOC -Limitierung gehemmt ist, wird die Reaktivität (R_0) des ECHO-Mixes bereits nach 10 Stunden auf weniger als ein Drittel reduziert. Der gleiche Reduktionsfaktor wird unter gleichen Strahlungsbedingungen im Falle des Münchener Mixes erst nach etwa 60 Stunden erreicht.

Die unterschiedlich gelagerten Abbauprozesse zwischen anthropogen (Münchener Mix) und biogen dominierten Mixen (ECHO-Mix) spiegeln sich auch in der deutlich unterschiedlichen Produktion sekundärer Oxidationsprodukte wider: Die Ozonmenge des Münchener Mixes nach einer Prozessierungszeit von 60 Stunden beträgt 133 ppb. Beim ECHO-Mix liegt die gebildete Ozonmenge bis zum Erreichen der gleichen NO -Konzentration und Reaktivität R_0 bei lediglich 35 ppb. Daraus ist zu folgern, dass die Abreaktion eines anthropogen Mixes im Mittel um den Faktor vier mehr Ozon produziert als die eines biogen dominierten Mixes, wenn beide Mixes bis auf die gleichen „Rest“-Reaktivitäten von Stickoxiden und VOC abreagiert sind.

Betrachtet man HNO_3 als wesentliches Abbauprodukt der Stickoxidoxidation (vgl. GL 7.6), so werden beim Münchener Mix 65 % des ursprünglich vorhandenen NO_x -Menge zu HNO_3 konvertiert. Im Falle des ECHO-Mixes liegt wegen der niedrigen Startwerte von NO_x und der nichtlinearen Reaktion die gebildete HNO_3 -Menge nur bei etwa 30 %. In Absolutwerten betrachtet, werden beim ECHO-Mix aus 0,92 ppb NO_x 0,27 ppb HNO_3 gebildet. Beim Münchener Mix entstehen hingegen aus 41,5 ppb NO_x durch Oxidation 28 ppb HNO_3 , also 2 Größenordnungen mehr. Dies ist der Grund für die nach wie vor erhebliche Schädigung durch „Sauren Regen“ in den anthropogen belasteten Gebieten.

Im Folgenden sollen die Auswirkungen der photochemischen Prozessierung in höherer Detailliertheit anhand der zeitlichen Entwicklung unterschiedlicher VOC -Klassen betrachtet werden. Abbildung 122 stellt für den Münchener Mix den zeitlichen Verlauf der OH -Reaktivität (R_{VOC}) für 6 verschiedene VOC -Unterklassen dar. Die dominierenden Unterklassen des „frischen“ Münchener Mixes sind Alkene mit einer Reaktivität etwa 4 s^{-1} , gefolgt von Alkanen und Aromaten mit jeweils etwa 2 s^{-1} . Im Laufe der betrachteten Prozessierungszeit von 60 Stunden sinkt R_{VOC} von etwa 6 s^{-1} auf etwa $0,6\text{ s}^{-1}$ ab. Während der OH -Angriff bei den primären Kohlenwasserstoffen zu monoton sinkenden Reaktivitätsverläufen führt, durchlaufen die sekundär gebildeten Aldehyde nach etwa 15 Stunden Prozessierungszeit mit $1,5\text{ s}^{-1}$ ein Reaktivitätsmaximum, bevor die weitere Prozessierung auch zum Absinken der Aldehyde führt.

Betrachtet man die relativen Anteile der sechs verschiedenen VOC -Unterklassen, so besitzen beim frischen Münchener Mix die Alkene mit etwa 40 % den höchsten Anteil an der OH -Reaktivität, gefolgt von Aromaten mit 30 % und Alkanen mit etwa 20 %. Die Anteile der Aldehyde, anderer Oxigenerter und biogene Verbindungen sind hingegen zunächst unbedeutend. Gemäß ihrer kurzen Lebensdauer gegenüber OH sinkt der Reaktivitätsanteil der Alkene nach etwa 15 h Prozessierungszeit auf wenige Prozent ab, während der Reaktivitätsanteil für die Aromaten konstant bleibt.

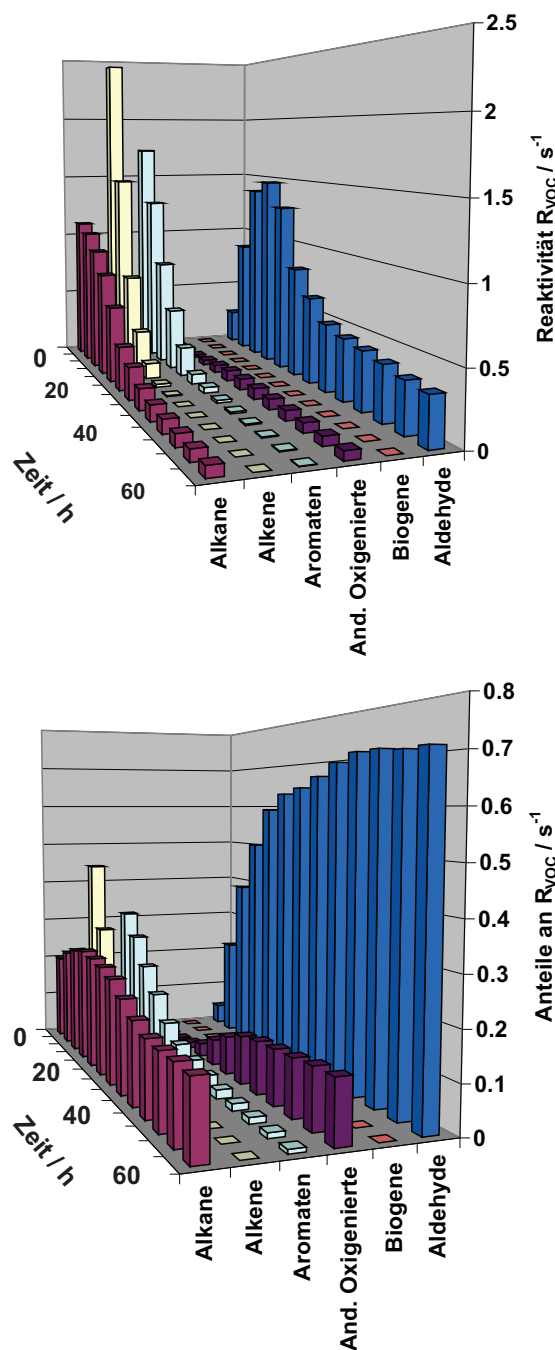


Abbildung 122: Zusammensetzung der VOC – Reaktivitäten R_{voc} für den Münchener Mix. Darstellung absoluter Reaktivitäten R_{voc} (oben) und relativer Anteile an R_{voc} für unterschiedliche Prozessierungszeiten: (0 h, 5 h, 10 h, 15 h, 20 h, 25 h, 30 h, 40 h, 45 h, 50 h, 55 h und 60 h). Aus Gründen der Vergleichbarkeit wurden konstante Strahlungsbedingungen (21. Juni, 13:00 Uhr) für alle verwendeten Prozessierungszeiten gewählt.

Dagegen nimmt der Anteil der Alkane an R_{VOC} infolge ihrer im Mittel höheren Lebensdauer sogar zu. Mit wachsender Prozessierungszeit steigt der Reaktivitätsanteil der sekundär gebildeten Substanzen (Aldehyde und Andere Oxigenierte) auf Kosten der „primären“ Substanzklassen kontinuierlich an. Nach einer Prozessierungszeit von 60 h dominiert der Reaktivitätsanteil der Aldehyde mit nahezu 70 % die verbleibende OH – Reaktivität. Andere gebildete oxigenierte Sekundärprodukte wie z. B. Aceton besitzen zwar hohe Mischungsverhältnisse in dem prozessierten Mix, aber infolge ihrer langen Lebensdauer gegenüber OH mit etwa 10 % nur kleine Anteile an R_{VOC} .

Beim ECHO-Mix sorgt eine Prozessierungsdauer von 15 Stunden für eine Absenkung der VOC – Reaktivität R_{VOC} von 11 s^{-1} auf $0,7 \text{ s}^{-1}$. Die Reaktivitätsanteile des „frischen“ ECHO-Mixes (Abbildung 123) sind mit etwa 75 % dominiert von biogen emittierten $VOCs$ (Unterklasse: „Biogene“). Oxigenierte und Aldehyde tragen beim frischen ECHO-Mix in der Summe mit ca. 20 % zu R_{VOC} bei (und deuten auf bereits angelaufene photochemische Umsetzung hin). Der Beitrag von Alkanen, Alkenen und Aromaten liegt hingegen in der Summe deutlich unter 10 %. Die schnelle photochemische Umsetzung der Unterklasse „Biogene“ senkt ihren Reaktivitätsanteil bereits nach zwei Stunden auf ca. 30 % ab und führt zu einem gleichzeitigen Anstieg des Anteils der Aldehyde auf 40 % sowie dem der Ketone auf 10 %. Während der Anteil der Aldehyde im Laufe der weiteren Prozessierung mit circa 50 % an R_{VOC} nach 10 Stunden Prozessierungszeit ein Maximum durchläuft, steigt der Anteil der langlebigen Ketone auch bei längster Prozessierungszeit kontinuierlich an.

Die zeitliche Entwicklung der Reaktivitätsanteile der Alkene, Alkane und Aromaten verläuft ähnlich der des Münchener Mixes: Nach 15 h Prozessierungszeit haben die Reaktivitätsanteile der Alkene im Vergleich zu den Maximalwerten bei 4 h etwa um den Faktor zwei abgenommen, während die der Alkane ein breites, schwach ausgeprägtes Maximum durchlaufen. Nach 15 h Prozessierungszeit beträgt der Anteil der Alkane, Alkene und Aromaten etwa 20 % der verbleibenden Reaktivität, während sich 80 % der Reaktivitätsanteile auf sekundäre Oxidationsprodukte wie Aldehyde und andere Oxigenierte aufteilen.

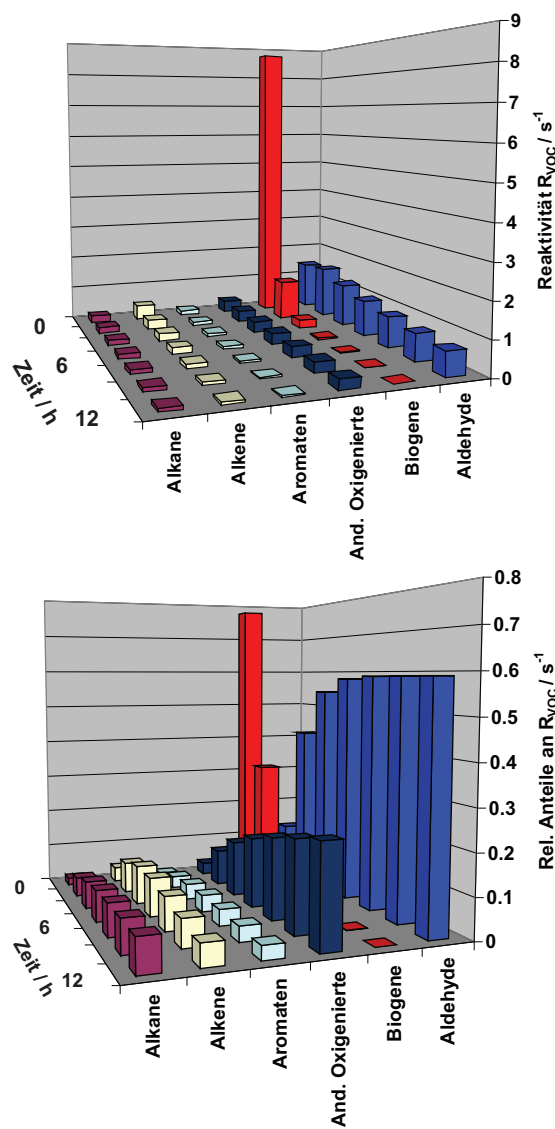


Abbildung 123: Zusammensetzung der VOC -Reaktivitäten R_{VOC} für den ECHO-Mix. Darstellung absoluter Reaktivitäten R_{VOC} (oben) und relativer Anteile an R_{VOC} für unterschiedliche Prozessierungszeiten: (0 h, 2 h, 4 h, 6 h, 8 h, 10 h, 12 h und 15 h). Aus Gründen der Vergleichbarkeit wurden konstante Strahlungsbedingungen (21.06., 13:00 Uhr) für alle verwendeten Prozessierungszeiten gewählt.

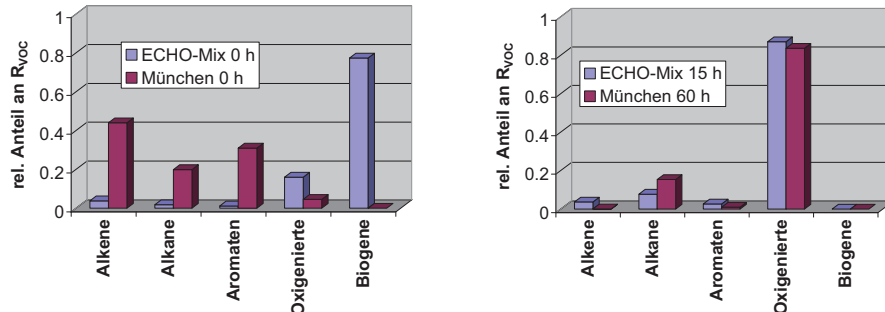


Abbildung 124: Gegenüberstellung der relativen Anteile von R_{VOC} der „frischen“ Mixe (ECHO- und Kaltstart-Mix) und denen der photochemisch prozessierten Mixe: ECHO-Mix (Prozessierungszeit: 15 h) und Mondeo-Kaltstart-Mix (Prozessierungszeit: 60 h). Aus Gründen der Vergleichbarkeit wurden konstante Strahlungsbedingungen (21.06. 13:00 Uhr) für alle verwendeten Prozessierungszeiten gewählt.

Vergleicht man für die beiden Mixe die zeitliche Entwicklung der relativen Anteile an R_{VOC} , so findet man für die beiden am längsten prozessierten Mixe ein hohes Maß an Übereinstimmung: Abbildung 124 stellt die relativen Anteile an R_{VOC} der „frischen“ Mixe (ECHO-Mix und Münchener Mix) denen der photochemisch prozessierten Mixe gegenüber. Für beide Mixe führt die photochemische Prozessierung der $VOCs$ zu nahezu identischen Anteils-Verteilungen, obwohl beide Mixe deutlich verschiedene Startanteile aufweisen. Der Grund hierfür ist, dass die Abbaumechanismen der $VOCs$ über OH für alle Mixe nach einheitlichen Prinzipien verlaufen:

- OH -Angriff auf die primären $VOCs$.
- Aufbau wachsender Aldehydanteile durch die entstehenden Zwischenprodukte.
- Weitere Prozessierung und Aufbau langlebiger Zwischenprodukte (z. B. Aceton).

Die Zeitskala, auf der diese Prozesse stattfinden, variiert allerdings zwischen beiden Mixen um mehr als einen Faktor drei.⁵⁸

⁵⁸ Die entscheidenden Einflussfaktoren sind hier die OH -Konzentrationslimitierung durch die Stickoxide (vgl. Abbildung 114, Münchener Mix: NO -Startkonzentration: 18 ppb; ECHO: NO -Startkonzentration: 0,25 ppb), die Reaktivität und der Wert der reaktivitätsgewichteten „mittleren“ Geschwindigkeitskonstante des ersten Abbauschrittes.

9.4 Zusammenfassung

- Bei der photochemische Alterung eines anthropogenen bzw. eines biogen geprägten Mixes treten bemerkenswerte Unterschiede auf: Während beim Münchener Mixes wegen seines niedrigen VOC/NO_x -Verhältnisses vornehmlich Stickoxide abgebaut werden, ist bei der photochemischen Alterung eines biogen geprägten Mixes der VOC -Abbau favorisiert. Im Falle des anthropogenen Mixes finden sich mehr als 60 % des abgebauten NO_x als HNO_3 wieder (beim biogenen Mix liegt der Anteil des HNO_3 nur bei etwa 30 %). Wegen der enorm unterschiedlichen Stickoxid-Ausgangskonzentrationen findet eine merkliche HNO_3 -Produktion allerdings nur beim anthropogenen Mix statt.
- Die Ozonproduktion ist beim anthropogenen Mix deutlich größer (ca. 130 ppb gegenüber ca. 35 ppb), da er wegen der höheren Stickoxid-Startkonzentration über weitaus mehr „Katalysator“ als der biogene Mix verfügt.
- Nach hinreichender photochemischer Alterung nähern sich die Reaktivitäts-Anteilsverteilungen der prozessierten Emissionsmixe immer weiter an, so dass zwischen anthropogen dominiertem und biogen dominiertem Mix praktisch nicht mehr unterschieden werden kann.
- Es ist zu untersuchen, (eine ausführliche Darstellung geeigneter Methoden findet sich bei [Richter 2007]⁵⁹), ob sich die aus dem MCM-Modell ermittelten Prozessierungsverläufe in Kammerexperimenten bestätigen lassen.

⁵⁹ Im Forschungszentrum Jülich wurde in den letzten Jahren ein schneller optischer Nachweis von HO_2 - und Peroxi-Radikalen mittels laserinduzierter Fluoreszenz entwickelt und mit der bewährten ESR-Nachweismethode verglichen [Fuchs 2006, 2008, 2009]. Mittels laserspektroskopischem Nachweis wurde ausserdem die Bestimmung der Gesamt- OH -Reaktivität vorgenommen [Hofzumahaus et al. 2009, Lou et al. 2009, vgl. auch Kovacs and Brune 2001]. Diese Nachweismethode verwendet die OH -Detektion mittels Laserinduzierter Fluoreszenz (LIF) in einem Flußsystem als OH -Lebensdauerbestimmung von $\tau_{OH}^{-1} = R_{Gesamt}$. Man saugt Außenluft in ein Flußsystem und setzt sie am Eingang des Flußsystems hohen OH -Konzentrationen aus. Durch Bestimmung der OH -Konzentration an verschiedenen Orten des gleichmäßig durchströmten Flußsystems kann somit auf die OH -Abklingrate zurückgeschlossen werden. Es gilt:

$$\tau_{OH}^{-1} = R_{Gesamt} \approx \sum_i (k_{OH+VOC_i}[VOC_i] + k_{OH+CO}[CO] + k_{OH+NO}[NO] + k_{OH+NO_2}[NO_2] + \dots)$$

Aus $\tau_{OH}^{-1} = R_{Gesamt}$ kann dann nach Abzug des Terms $k_{OH+NO_2}[NO_2]$ die benötigte Reaktivität $R_{VOC+CO+CH_4+HCHO}$ ermittelt werden.

Teil 3

Zeitliche Entwicklungen und Perspektiven verkehrsbedingter Schadstoffe

10 Einfluss der Abgasemissionen auf die Luftqualität

Nach wie vor stellen die Abgasemissionen des Straßenverkehrs die bedeutendste anthropogene Einzelquelle für die gasförmigen Schadstoffe Stickoxide (vgl. Kapitel 10.1.1) und Kohlenmonoxid (vgl. Kapitel 10.2) dar. Inzwischen wurde aus luft-hygienischen Gründen die Immissionskonzentration von NO_2 auf einen Maximalwert des Jahresmittels von $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ begrenzt (Einführung des EU-weiten Grenzwertes im Jahre 2010). Nach Lage der Dinge ist zu erwarten, dass diese Limitierung des NO_2 insbesondere für verkehrsdominierte Ballungsgebiete nur schwer einzuhalten sein wird. Im Falle der Stickoxidemissionen ist die dominierende Rolle der Emissionsquelle Straßenverkehr unstrittig. Was die Bedeutung des Straßenverkehrs für die Emissionen anthropogener⁶⁰ gasförmiger organischer Komponenten (NMVOC) angeht, wird der Anteil dieser Quelle nach wie vor kontrovers diskutiert (vgl. Kapitel 6.1).

10.1 Stickoxide

10.1.1 Trends

Abbildung 125 zeigt den seit Mitte der 1980er Jahre rückläufigen Trend der NO_x -Emissionen. Dieser Trend in den prognostizierten Emissionen [Umweltbundesamt 2009] findet sich tendenziell auch in den gemessenen Immissionswerten für die Stickoxide wieder. In Abbildung 126 sind die Jahresmittelwerte der Immissionskonzentrationen von NO_x an bayerischen Hauptverkehrsstraßen dargestellt [Rabl und Scholz 2005]. Von 1990 bis 2007 nimmt der NO_x -Jahresmittelwert an bayerischen Hauptverkehrsstraßen um ca. 40 % ab, was in erster Linie auf die flächendeckende Einführung der Katalysatortechnik zurückzuführen sein dürfte.

⁶⁰ Aus biogenen Quellen werden während der Vegetationsperiode bedeutende Mengen organischer Substanzen emittiert, die im Sommer neben den Emissionen der anthropogenen Quellen zur Bereitstellung des „Brennstoffs“ für die sommerliche Photosynthesebildung beitragen (vgl. z. B. [Höhlein et al. 1996]). Es wurde abgeschätzt, dass die Menge der weltweit biogen emittierten organischen Gase dreimal (442 tg/Jahr [IPCC 2001]) bis fünfmal (1150 tg/Jahr [Guenther et al. 1995]) so groß ist wie die Menge der anthropogen emittierten Gase (weltweit 186 tg/Jahr für das Jahr 2000 [van Aardenne et al. 2000]). Für industrialisierte Gebiete dominieren allerdings auf regionaler Skala die anthropogen emittierten organischen Gase.

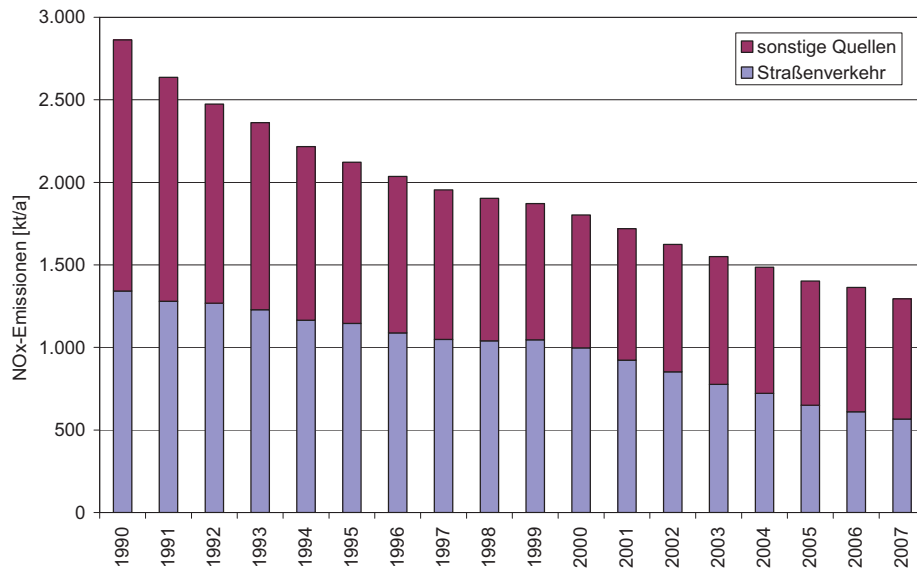


Abbildung 125: Entwicklung der NO_x -Emissionen in Deutschland (aus: [Umweltbundesamt 2009]) blau: NO_x -Emissionen aus dem Verkehr; rot: andere NO_x -Quellen.

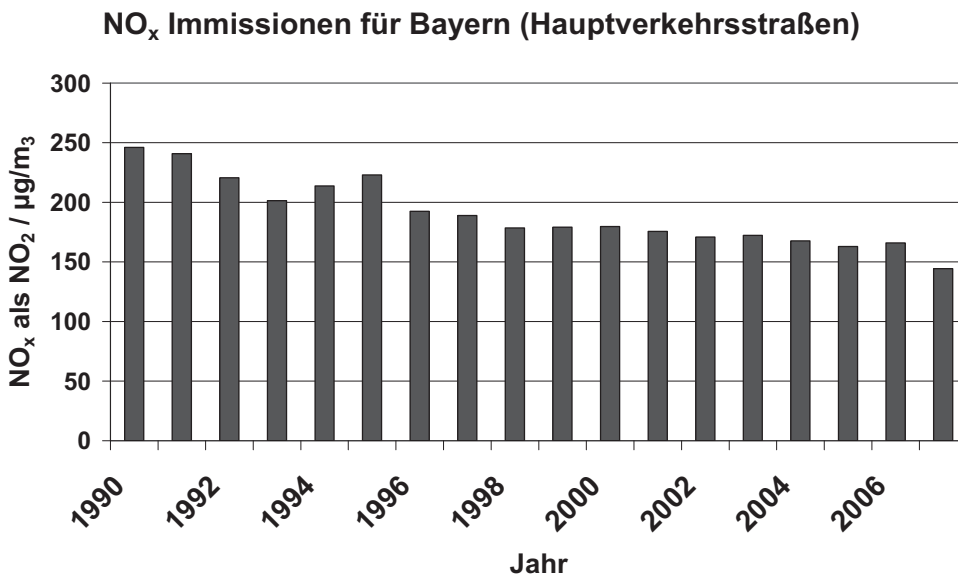


Abbildung 126: Entwicklung der NO_x -Immissionen (Jahresmittel) für bayerische Hauptverkehrsstraßen (NO_x -Bewertung als NO_2 , aus: [Rabl und Scholz 2005, Bayerisches Landesamt für Umweltschutz 2004, 2006, 2007, 2008]).

Betrachtet man allerdings NO_2/NO -Immissionsverhältnisse, so zeigt sich an verkehrsnahen Stationen ein klarer Anstieg über die letzten Jahre. In Abbildung 127 ist die Zeitreihe der Jahresmittelwerte von NO_2/NO für verkehrsnahen Stationen Bayerns [Rabl und Scholz 2005, Bayerisches Landesamt für Umweltschutz 2004, 2006, 2007, 2008] dargestellt. Es fällt auf, dass sich der relative Anteil des NO_2 am NO_x seit Anfang der 1990er Jahre nahezu verdoppelt hat. Vergleicht man den in Abbildung 127 dargestellten Trend der NO_2/NO -Immissionsverhältnisse mit dem der NO_2 -Immissionen (Abbildung 128), so wird klar, dass nur die NO -Immissionen und nicht die NO_2 -Immissionen für den rückläufigen Trend der Stickoxide verantwortlich sind. In der Tat ist in der NO_2 -Immissionszeitreihe Bayern keine eindeutige Abnahme der NO_2 -Immissionskonzentrationen zu erkennen. Die Jahresmittel der verkehrsnahen gemessenen NO -Immissionen sinken hingegen im Zeitraum zwischen 1990 und 2005 auf die Hälfte ab (Abbildung 129).

NO_2/NO -Verhältnisse (Bayern Hauptverkehrsstraßen)

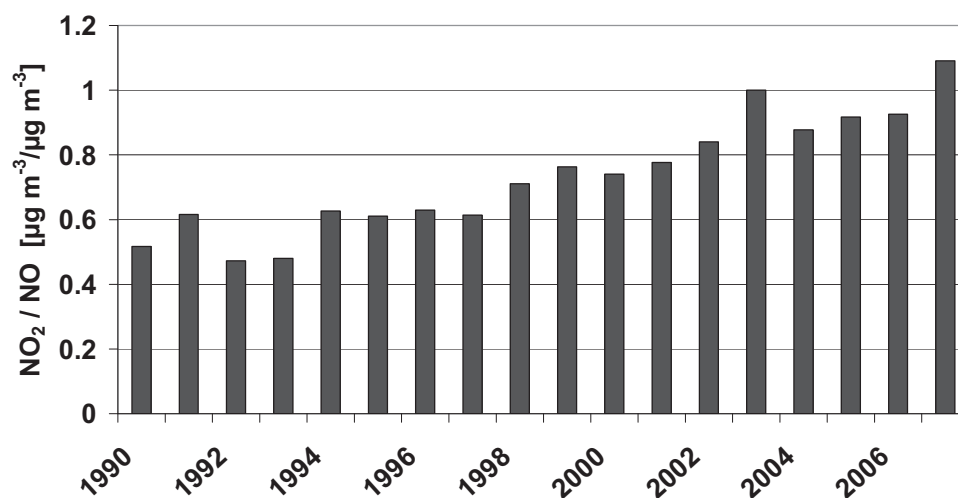


Abbildung 127: Entwicklung der NO_2/NO -Immissionsverhältnisse für verkehrsnahen Stationen (Bayerische Hauptverkehrsstraßen) [Rabl und Scholz 2005, Bayerisches Landesamt für Umweltschutz 2004, 2006, 2007, 2008].

NO₂-Immissionen (Bayern Hauptverkehrsstraßen)

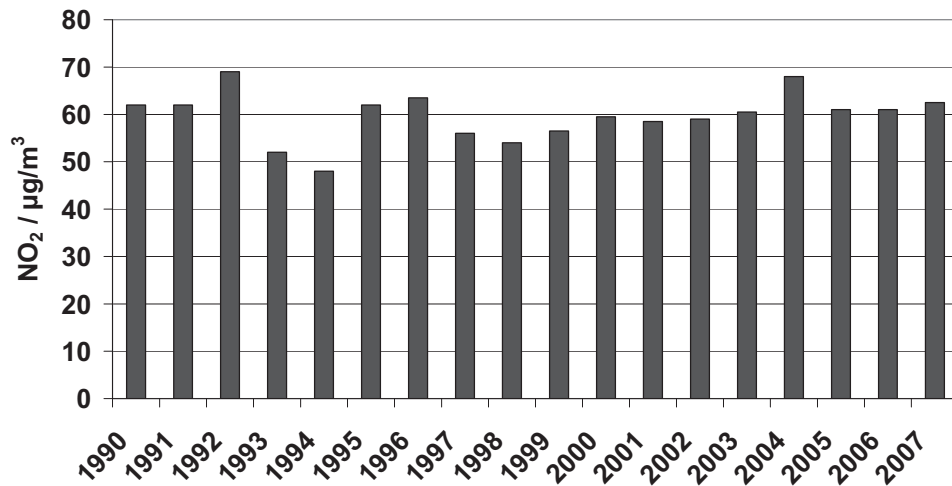


Abbildung 128: Entwicklung der Jahresmittel der NO₂-Immissionen für bayerische Hauptverkehrsstraßen [Rabl und Scholz 2005, Bayerisches Landesamt für Umweltschutz 2004, 2006, 2007, 2008].

NO-Immissionen (Bayern Hauptverkehrsstraßen)

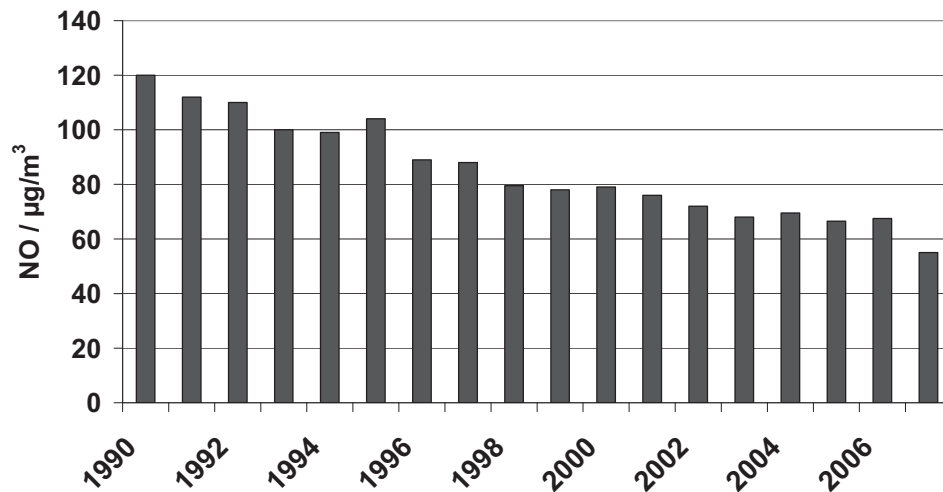


Abbildung 129: Entwicklung der Jahresmittel der NO-Immissionen für bayerische Hauptverkehrsstraßen [Rabl und Scholz 2005, Bayerisches Landesamt für Umweltschutz 2004, 2006, 2007, 2008].

10.1.2 Atmosphärenchemische Einflüsse auf die innerstädtischen NO_2 -Konzentrationen

Im Kapitel 10.1.1 wurde gezeigt, dass die berechneten Emissionskonzentrationen der Stickoxide trotz steigendem Verkehrsaufkommens (Anteil des Verkehrs im Mittel für Deutschland ca. 50 %) seit der flächendeckenden Einführung von 3-Wege-Katalysatoren kontinuierlich absinkt (vgl. Abbildung 125). Ein gleichartiger Trend ist auch für die zeitliche Entwicklung der NO_x -Immissionen verkehrsdominierter Bereiche zu erkennen (vgl. Abbildung 126). Für die NO_2 -Immissionen ist hingegen für städtische Ballungsgebiete mit hohem Verkehrsanteil keine Abnahme zu beobachten. In diesem Abschnitt soll anhand einfacher luftchemischer Betrachtungen die qualitative Erklärung für dieses Phänomen gegeben werden:

Am Tage existiert ein schnelles, Sonnenlicht-gesteuertes Gleichgewicht zwischen Ozon, NO , NO_2 und der Photolyserate von NO_2 (J_{NO_2}), der sogenannte "Photo-stationary Steady State" (PSS) [Leighton 1961], vgl. auch Abbildung 99. Der dort im inneren Reaktionspfad dargestellte Reaktionszyklus wird am Tage auf einer Zeitskala von 1 - 2 Minuten durchlaufen. In der Nacht wird dieser Reaktionszyklus unterbrochen, da nur tagsüber die Photolyse von NO_2 stattfindet, die zur Rückbildung von NO und Ozon führt. Die Reaktion von NO_2 mit dem vorhandenen Ozon hingegen ist tageslichtunabhängig und führt ständig zu einer Verminderung des Ozons in Gegenwart von NO . Der PSS ist der einzige Prozess, der in den Innenstädten für schnelle Umwandlungsprozesse zwischen Ozon, NO und NO_2 sorgt⁶¹.

10.1.3 Abschätzung innerstädtischer Immissionskonzentrationen von NO_2 anhand des O_x -Konzeptes

Der PSS begründet das O_x -Konzept [Guicherit 1988]: Sieht man von direkten NO_2 -Emissionen ab und vernachlässigt man in erster Näherung die photochemischen

⁶¹ Dieser Prozess ist die Ursache für die geringen Ozon-Konzentrationen städtischer Ballungsgebiete. Das emittierte NO (aus Straßenverkehr und anderen Quellen) reagiert mit dem vorhandenen Ozon innerhalb kürzester Zeit zu NO_2 . Bei hinreichenden NO -Immissionskonzentrationen wird daher in den verkehrsdominierten Innenstadtbereichen das Ozon auf nahezu Null absinken (die sogenannte „Titration“ des Ozons durch NO).

Umwandlungsprozesse von Ozon und NO_2 über OH-Radikale⁶², so kann die Summe aus Ozon und NO_2 als invariante Größe betrachtet werden.

$$O_x = \text{NO}_2 + \text{Ozon} = \text{const} \quad (10.1)$$

Unter diesen Randbedingungen ist das O_x vor der Stadt gleich dem O_x Stadtzentrum. Insbesondere lassen sich auf diesem Wege aus typischen Ozon-Hintergrundwerten mittlere innerstädtische NO_2 -Konzentrationen abschätzen.

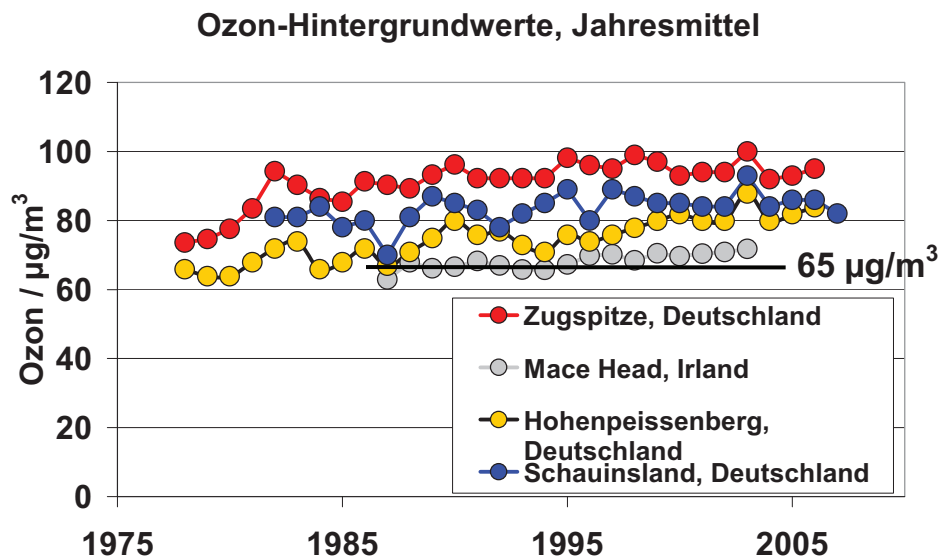


Abbildung 130: Jahresmittelwerte der Ozonkonzentration für europäische Hintergrundstationen zwischen 1978 und 2007 [Umweltbundesamt 2008, Simmonds et al. 2004, Gilge und Claude 2007].

In Abbildung 130 sind für einen Zeitraum von 30 Jahren die Jahresmittel der Ozonkonzentrationen für eine Reihe von Hintergrundstationen dargestellt. Diese Stationen sind weitgehend ungestört von lokalen Stickoxideinträgen, so dass die an diesen Orten gemessenen Ozon-Konzentrationen den atmosphärischen Hintergrundwert widerspiegeln. Niedrigste Jahresmittel für Ozon finden sich für Mace Head an der irischen Westküste, einem Ort, der bei Westwindlagen gänzlich unbeeinflusst durch kontinentale Stickoxidemissionen ist. In der Tat lässt sich der Einfluss der

⁶² Diese Näherung ist insbesondere außerhalb der photochemisch aktiven Jahreszeit während der Wintermonate sowie für bedeckten Himmel recht gut erfüllt.

Photochemie auf die kontinentalen Hintergrundwerte anhand des Vergleichs zentraleuropäischer Stationen mit denen aus Mace Head (nur Westwindlagen) unmittelbar ablesen. Zentraleuropäische Hintergrundwerte für Ozon liegen wegen zwischenzeitlich abgelaufener Photochemie und dadurch verursachter Ozonproduktion im Mittel um etwa $15 - 20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ über denen von Mace Head (mit $65 \mu\text{g}/\text{m}^3$)⁶³.

Typische mitteleuropäische Hintergrundwerte für NO_2 liegen bei 2 bis $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (BERLIOZ-Experiment, [Volz-Thomas et al. 2003]). Im Vergleich zur unteren Grenze für die Ozon-Hintergrundkonzentration von ca. $65 \mu\text{g}/\text{m}^3$, wie er für Mace Head im Jahresmittel bestimmt wurde, ist diese mittlere NO_2 -Hintergrundkonzentration nahezu vernachlässigbar. Wendet man nun das O_x -Konzept gemäß (GL 10.1) auf den Transport einer Luftmasse aus einem Hintergrundgebiet in ein städtisches Ballungsgebiet an, so wird für den Fall eines NO -Überschusses gegenüber Ozon die Titration des Ozons durch innerstädtisches NO zu einer äquivalenten NO_2 -Bildung führen (vgl. auch Abbildung 131). Allein aus der Titration von Ozon mit NO resultiert daher ein innerstädtisches Jahresmittel⁶⁴ für das Immissionsniveau für NO_2 von etwa $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Diese grobe Abschätzung unter Vernachlässigung der Photochemie liefert ein innerstädtisches NO_2 -Jahresmittel, das deutlich über dem seit dem Jahr 2010 gültigen EU-Grenzwert für das NO_2 -Jahresmittel liegt.

10.1.4 Langzeittrend der städtischen NO_2 -Jahresmittel

Es kann gezeigt werden, dass die in Abbildung 128 dargestellte Stagnation der NO_2 -Konzentrationen in verkehrsdominierten Ballungsgebieten als direkte Folgewirkung der schnellen Umwandlungsprozesse zwischen Ozon, NO und NO_2 erklärt werden kann. Betrachtet man den Transport einer Luftmasse aus einem ländlichen Gebiet mit typischen Hintergrundkonzentrationen⁶⁵ von ca. $65 \mu\text{g}/\text{m}^3$ Ozon und wenigen

⁶³ Es ist deutlich zu erkennen, dass die Jahresmittel aller Hintergrundstationen einschließlich Mace Head im Mittel mit etwa $0,5 - 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pro Jahr klar ansteigende Trends besitzen.

⁶⁴ Dies passiert allerdings nur dann, wenn die innerstädtischen NO -Konzentrationen die des Hintergrund-Ozons übersteigen (vgl. Abschnitt 10.1.4).

⁶⁵ Sieht man in erster Näherung von Inversionswetterlagen und Schwachwindlagen ab, sorgt die ansonsten effiziente Durchmischung der Troposphäre am Tage für schnelle Verdünnung der in den Ballungsgebieten eingetragenen Spurengase, so dass im Mittel bereits wenige Dutzend km im Abwindbereich der Ballungsgebiete für diese Spurengase praktisch wieder ländliche Hintergrundbedingungen erreicht sind.

$\mu\text{g}/\text{m}^3$ Stickoxiden in ein städtisches Ballungsgebiet, so erfährt diese Luftmasse dort starke NO -Einträge aus dem Straßenverkehr⁶⁶ und anderen anthropogenen Stickoxidquellen. Gleichzeitig reagiert das nunmehr reichlich vorhandene NO innerhalb von ca. einer Minute mit dem in die Stadt hineintransportierten Ozon zum NO_2 . Die Folge ist ein NO_2 -Anstieg in der Umgebung verkehrsdominierter Innenstadtbereiche auf einen NO_2 -Immissionswert im Bereich der Ozon-Hintergrundkonzentration. In Abbildung 131 ist dieser Ablauf schematisch dargestellt.

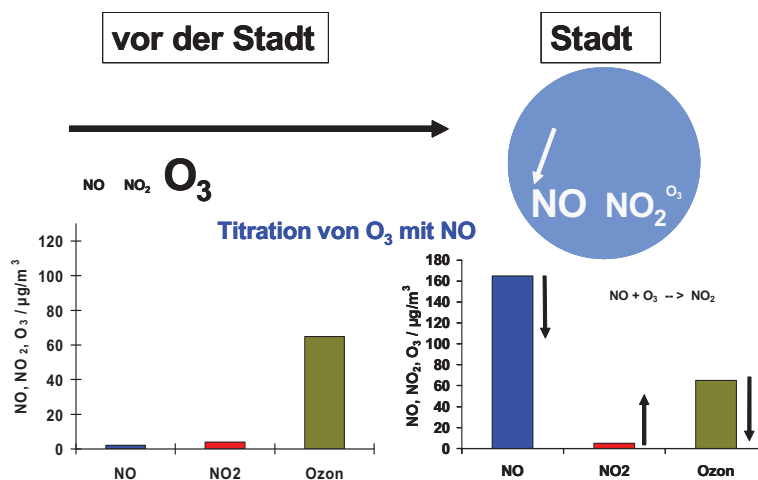


Abbildung 131: Schematische Beschreibung des Transports einer Luftmasse aus einem ländlichen Gebiet mit typischen Hintergrundkonzentrationen von ca. $65 \mu\text{g}/\text{m}^3$ Ozon und wenigen $\mu\text{g}/\text{m}^3$ Stickoxiden in ein städtisches Ballungsgebiet. Titration des antransportierten Ozons durch NO unter Bildung von NO_2 in der Umgebung verkehrsdominierter Innenstadtbereiche.

Es ist darauf hinzuweisen, dass mit diesem einfachen Modellansatz nur der Einfluss des mittleren Ozon-Hintergrundwertes auf das Jahresmittel der innerstädtischen NO_2 -Immissionen charakterisiert werden soll. Zusätzliche Einflussfaktoren wie die sommerliche photochemische Ozonproduktion und der dadurch erhöhte Ozon-Hintergrund bleiben unberücksichtigt. Eine weitere Voraussetzung dieses einfachen Ansatzes ist die Gültigkeit der Beziehung $\text{NO}^{\text{Innenstadt}} > \text{O}_3^{\text{Hintergrund}}$. Ansonsten findet

⁶⁶ Vor der Einführung von Oxidationskatalysatoren und NO_x -Speicherkatalysatoren lag der Anteil direkter NO_2 -Emissionen aus dem Straßenverkehr weit unter 10 % der NO_x -Emissionen des Straßenverkehrs. Mit Einführung neuer Abgasreinigungstechniken steigt der Anteil des direkt emittierten NO_2 an den NO_x -Emissionen (vgl. auch Kapitel 6.3) deutlich an.

die innerstädtische NO_2 -Bildung ihre Begrenzung durch die Höhe der NO -Immissionskonzentration im Innenstadtbereich. Tatsächlich sind für die Jahresmittel innerstädtischer NO -Konzentrationen Nordrhein-Westfalens Immissionskonzentrationen zu beobachten, die unterhalb der Jahresmittel der Ozon-Hintergrundwerte liegen (vgl. Abbildung 130).

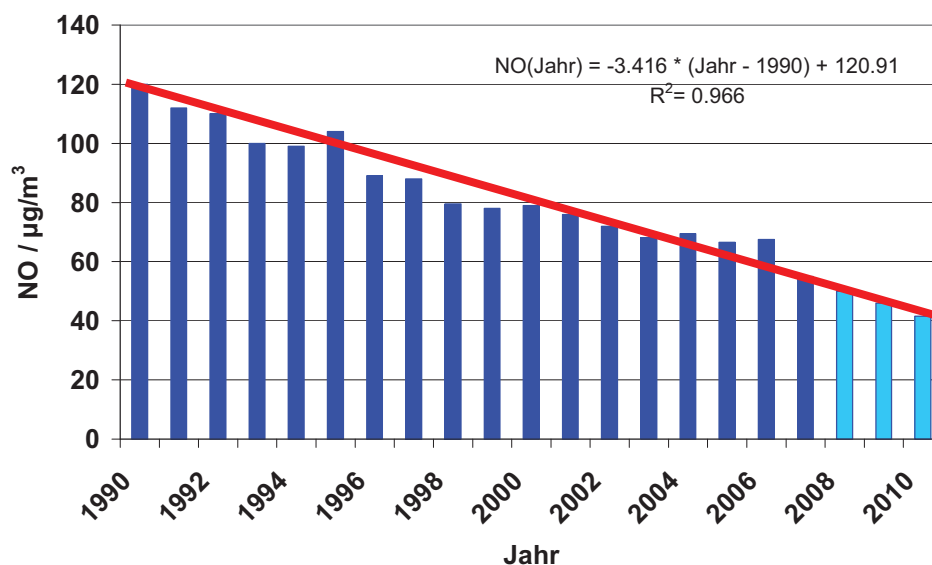


Abbildung 132: Jahresmittel der Immissionskonzentrationen von NO an bayerischen Hauptverkehrsstraßen für die Jahre 1990 bis 2003 (blaue Balken), aus [Rabl und Scholz 2005] und Lufthygienischen Jahresberichte des Bayerischen Landesamtes für Umweltschutzes 2004 2005, 2006, 2007. (Rote Linie): An die Messdaten angefütteten linearer Reduktionstrend und Extrapolation des Verlaufes bis 2010).

Anhand der Zeitreihe der NO -Jahresmittel (vgl. Abbildung 132) für bayerische Hauptverkehrsstraßen wurden die Jahresmittel der sich ausbildenden innerstädtischen NO_2 -Konzentrationen mit einem vollständigen chemischen Reaktionssystem (MCM-3) modelliert. Es wurden folgende Randbedingungen gewählt:

- NO_x soll ausschließlich in Form von NO emittiert werden.
- Als NO -Konzentration werden die Immissionskonzentrationen von NO an bayerischen Hauptverkehrsstraßen für die Jahre 1990 bis 2007, aus [Rabl und Scholz 2005] unter Annahme eines sich fortsetzenden linearen Reduktionstrends verwendet (vgl. Abbildung 132).
- Das Jahresmittel der Ozon-Konzentration vor der Stadt betrage $65 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

- Die Transportzeit der Luftmasse nach NO -Injektion betrage 300 s bei mittleren Strahlungsbedingungen von $J_{NO_2} = 6 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.
- Für die Dauer der Transportzeit werden neben der Einstellung des PSS auch photochemische Produktions und Verlustprozesse zugelassen, wobei unter den vorgegebenen Randbedingungen sowohl die Oxidantienproduktion als auch Verluste von Stickoxiden über GL (9.6) praktisch vernachlässigbar sind (Annahme des mittleren Münchener Kohlenwasserstoff-Mixes [Kern et al. 1998] mit einem VOC/NO_x -Verhältnis von 3 ppbC/ppb).

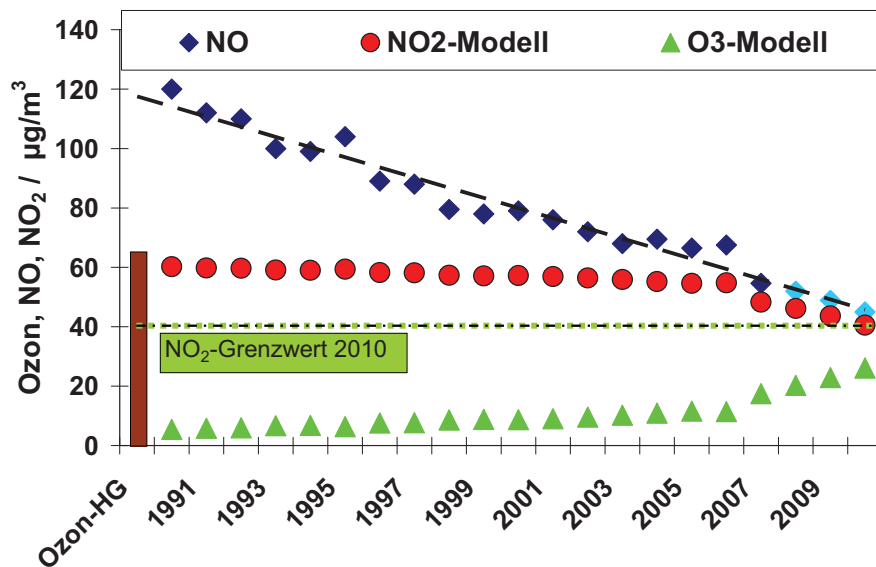


Abbildung 133: Berechnete Mittelwerte der NO_2 -Innenstadtkonzentrationen NO_2^{Modell} . NO_2^{Modell} wurde aus gleichen Anteilen der Tagesmittel aus MCM-Modellierung (NO_2^{MW-Tag}) bei einem Jahresmittel von $65 \mu\text{g}/\text{m}^3$ Ozon (grüner Balken), einem J_{NO_2} von $6 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (Mittelwert für clear-sky-Bedingungen, mittags) und den Nachtwerten von $NO_2^{MW-Nacht}$ bei verschwindendem J_{NO_2} ermittelt. Für die Jahresmittel wurde die Zeitreihe verkehrsnah gemessener NO -Jahresmittel (blaue Rauten) bayerischer Hauptverkehrsstraßen ([Rabl und Scholz 2005], ergänzt um die Resultate der Lufthygienischen Jahresberichte des Bayerischen Landesamtes für Umweltschutzes 2004, 2005, 2006, 2007 herangezogen; schwarze gestrichelte Linie: An die Messdaten angefügteten linearer Reduktionstrend. Für die NO -Jahresmittel 2008 ff. wurde die Fortsetzung des linearen Abwärtstrends angenommen (hellblaue Rauten) vgl. Abbildung 132. Die roten Punkte stellen die Resultate der NO_2 -Konzentration aus der MCM-Modellierung nach einer Reaktionszeit von 300 s dar. Die grünen Punkte geben die verbleibende Ozonkonzentration nach erfolgter Titration des Hintergrund-Ozons mit NO wieder. NO_2 -Grenzwert von $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$, gültig ab 2010 (gepunktete Linie).

In Abbildung 133 sind die Resultate der MCM-3-Modellierung dargestellt. Der berechnete Jahresmittelwert für NO_2 (NO_2^{Modell}) setzt sich zu gleichen Anteilen aus dem Tagesmittel der MCM-Modellierung (NO_2^{MW-Tag}) und einem Nachtwert von $NO_2^{MW-Nacht}$ zusammen. Dabei gilt für die in Mischungsverhältnissen angegebenen Größen:

$$NO_2^{MW-Nacht} = O_3^{HG}, \text{ für } NO \geq O_3^{HG}, \text{ sowie} \\ NO_2^{MW-Nacht} = NO, \text{ für } NO < O_3^{HG}.$$

Während die Jahresmittel der NO -Immissionen an bayerischen Hauptverkehrsstraßen in den Jahren zwischen 1990 bis 2007 von $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$ auf ca. $65 \mu\text{g}/\text{m}^3$ abnehmen (und in der Extrapolation bis 2010 bis auf ca. $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ zurückgehen), bleibt der sich einstellende Innenstadt- NO_2 -Immissionswert über einen langen Zeitraum nahezu konstant (vgl. Abbildung 133). Erst bei deutlicher Unterschreitung des Jahresmittels der NO -Konzentration unter das angenommene Jahresmittel der Ozon-Hintergrundkonzentration von $65 \mu\text{g}/\text{m}^3$ nimmt das berechnete Jahresmittel der „titrations“-bedingten innerstädtischen NO_2 -Konzentrationen merklich ab.

Für die Vergangenheit kann die Qualität der hier angewendeten einfachen Modellvorstellung unmittelbar überprüft werden. In Abbildung 134 ist für den Zeitraum 1990 bis 2007 der Vergleich gemessener und berechneter NO_2 -Konzentrationen für bayerische Hauptverkehrsstraßen dargestellt. Abgesehen von einer maximalen Streubreite der NO_2 -Jahresmittelwerte von etwa $\pm 10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ wird für die Verkehrsstationen Bayerns über den gesamten Messzeitraum ein nahezu konstantes Jahresmittel für NO_2 von $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$ beobachtet. In den 1990er Jahren sind die Unterschiede zwischen den gemessenen und den aus der Hintergrund-Ozon-Titration berechneten NO_2 -Jahresmittel nur marginal. Für neuere Jahresmittel steigt die Differenz zwischen gemessenen NO_2 -Werten und den aus der Hintergrund-Ozon-Titration berechneten Werten auf mehr als $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ an. Da keinerlei entsprechende Trends der Jahresmittel der Hintergrund-Ozon-Werte erkennbar sind und die letzten NO -Jahresmittel deutlich unter $65 \mu\text{g}/\text{m}^3$ liegen, weist diese Differenz auf die Existenz einer von Jahr zu Jahr in ihrer Quellstärke zunehmenden NO_2 -Quelle hin.

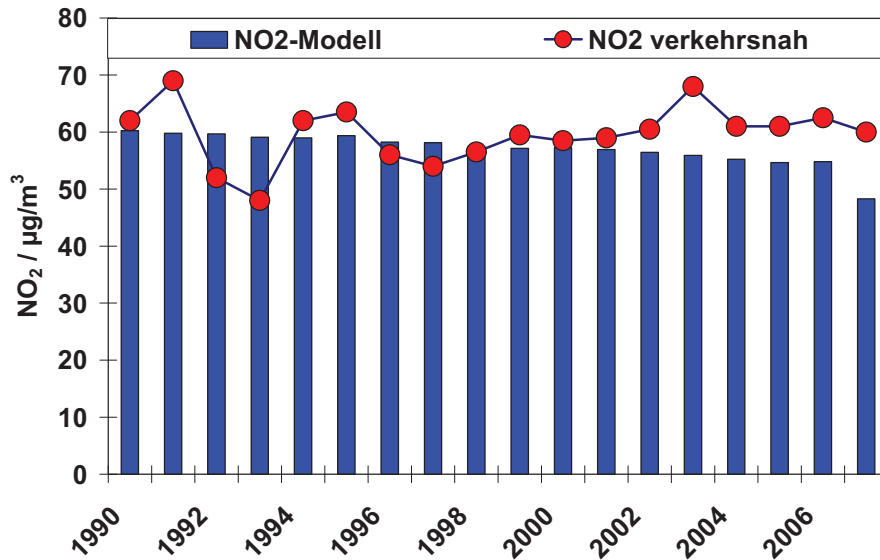


Abbildung 134: Vergleich gemessener NO_2 -Jahresmittel (rote Punkte) an bayerischen Hauptverkehrsstraßen (aus: [Rabl und Scholz 2005], ergänzt um die Resultate der Lufthygienischen Jahresberichte des Bayerischen Landesamtes für Umweltschutzes 2004 2005, 2006, 2007) mit den in Abbildung 133 berechneten NO_2 -Jahresmitteln (Balken).

Die hier vorgestellte einfache Modellvorstellung beschreibt die grundsätzlichen Zusammenhänge zwischen NO -Jahresmittel, Ozon-Hintergrundkonzentration und resultierendem verkehrsnahem NO_2 -Jahresmittel. Es erklärt die Konstanz der verkehrsnahen NO_2 -Jahresmittel bei gleichzeitigem Absinken der entsprechenden NO -Jahresmittel um mehr als $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Es bleibt festzuhalten, dass erst bei einem Absinken der verkehrsnah gemessenen NO -Jahresmittel auf das Niveau der Jahresmittel der Ozon-Hintergrundkonzentrationen deutliche NO_2 -Absenkungen in den Ballungsgebieten zu erzielen sind.

Eine erfolgreiche Reduktionsstrategie innerstädtischer NO_2 -Konzentrationen muss daher insbesondere deshalb bei der Absenkung der Stickoxidemissionen ansetzen, weil das Konzentrationsniveau der Ozon-Jahresmittel wegen der langen atmosphärischen Lebensdauer von Ozon nur wenig beeinflussbar ist. Selbst unter den sehr konservativen Modellannahmen (Ozon-Jahresmittel: $65 \mu\text{g}/\text{m}^3$, vgl. dazu auch Abbildung 130) und einer mittleren Photolyserate von J_{NO_2} von $6 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, sowie der Fortschreibung der in der Vergangenheit erzielten NO -Reduktionsrate dürften Überschreitungen des seit 2010 gültigen Grenzwerts für NO_2 kaum zu vermeiden sein. Tatsächlich existieren eine Reihe von Gründen, die für die kommenden Jahre

sogar eher höhere NO_2 -Jahresmittel erwarten lassen als die in Abbildung 128 aus dem PSS berechneten Werte:

- Die Effizienz der NO_2 -Photolyse wirkt begrenzend auf die NO_2 -Konzentration. Eine Ersetzung der verwendeten hohen Photolyserate von J_{NO_2} von $6 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, wie sie für mittägliche Bedingungen im Sommer typisch ist, durch einen niedrigeren Wert ($J_{NO_2} = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$), der für das Jahresmittel unter Berücksichtigung der Bewölkung eher typisch ist, sorgt beim gleichen Hintergrundwert von Ozon für eine Anhebung des NO_2 -Jahresmittels um mehr als 4 %. Wie zuvor erläutert, setzt sich der Jahresmittelwert für NO_2 zu gleichen Anteilen aus dem Tagesmittel der MCM-Modellierung ($NO_2^{MW-\text{Tag}}$) und einem Nachtwert von $NO_2^{MW-\text{Nacht}}$ zusammen.
- Für Mitteleuropa liegt das langjährige Jahresmittel der Hintergrund-Ozonkonzentration bei ca. $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (vgl. Abbildung 130) und damit um etwa $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ höher als der bislang in den Rechnungen verwendete Wert von $65 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Ozon-Jahresmittel in Mace Head, irische Westküste). Überdies war in den vergangenen Jahrzehnten ein kontinuierlicher Anstieg in den Ozon-Hintergrundwerten zu beobachten [Simmonds et al. 2004, Gilge und Claude 2007]. Die Annahme einer höheren Ozon-Hintergrundkonzentration führt im Falle $NO^{\text{Innenstadt}} > O_3^{\text{Hintergrund}}$ unmittelbar zu deutlich höheren „titrations“bedingten NO_2 -Jahresmitteln in den Ballungsgebieten.
- Bislang blieb der Beitrag direkter NO_2 -Emissionen des Verkehrs in den Kalkulationen unberücksichtigt. Im Rahmen der Prüfstandsuntersuchungen (Kapitel 6.3) wurde gezeigt; dass Dieselfahrzeuge mit Oxidationskatalysatoren erhebliche Anteile ihrer Stickoxid-Emissionen in Form von NO_2 emittieren. Bei verschiedenen Fahrzyklen wurden NO_2/NO -Verhältnisse von mehr als eins gemessen. In geringerem Ausmaß gilt dies auch für Benzin-Direkteinspritzer (hier wurden im Mittel NO_2/NO -Verhältnisse von deutlich über 0,1 gefunden, vgl. Kapitel 6.3).
- [Carslaw 2005] hat für England anhand von Langzeitstudien verkehrsnah gemessenen NO_2/NO_x -Verhältnisse den Nachweis ansteigender NO_2 -Anteile am NO_x führen können. Es wurde ein Anstieg in den verkehrsbedingten NO_2/NO_x -Emissionsanteilen von 5 – 6 % im Jahre 1997 auf etwa 17 % im Jahre 2003 beobachtet. Carslaw benennt als eine wesentliche Quelle für den erhöhten Anteil direkter NO_2 -Emissionen die Einführung von katalytisch betriebenen Diesel-Partikelfiltern mit kontinuierlicher Selbstreinigung mittels

NO_2 als Oxidationsmittel (vgl. dazu auch Fußnote 30). Obwohl Carslaw abschätzt, dass die NO_2 -Emissionen aus dieser Quelle nicht ausreichen, um den beobachteten Anstieg der NO_2/NO_x -Verhältnisse zu erklären, findet sich in dieser Arbeit kein Hinweis auf eine Quelle direkter NO_2 -Emissionen in der erforderlichen Größenordnung.

Im Folgenden soll eine grobe Abschätzung der Bedeutung der letztgenannten Quelle aus statistischen Daten für Deutschland durchgeführt werden. Sie beruht auf folgenden Fakten und Rahmenbedingungen:

1. Die nachfolgenden Abschätzungen beziehen sich ausschließlich auf Messungen verkehrsdominierter Stationen, so dass hier in guter Näherung die Annahme erfüllt ist: $NO_x^{Gesamt} \cong NO_x^{Verkehr}$.
2. Dieselfahrzeuge seien die einzige Quelle direkter NO_2 -Emissionen⁶⁷. Für den NO_2 -Anteil am Abgasausstoß der Diesel-Pkw wird ein konstanter NO_2/NO -Verhältnis von 0,35 angesetzt⁶⁸ (vgl. dazu [Mittermaier und Klemp 2004] und Abschnitt 6.4.1).
3. Es wird vereinfachend angenommen, dass Pkw-Diesel und Pkw-Benziner im Mittel gleiche Fahrleistungen aufweisen. Alle Pkw-Benziner seien mit 3-Wege-Katalysatoren bestückt und alle Pkw-Diesel seien mit Oxidationskatalysatoren ausgestattet, wobei letztere keinerlei NO_x -Reduktionen herbeiführen.
4. Der Anteil der Diesel-Fahrzeuge an der deutschen Pkw-Flotte bewegt sich im Jahre 2007 auf über 40 % Anteil an allen zugelassenen Pkw zu. Im Jahre 1992 lag der Anteil der Pkw-Neuzulassungen mit Dieselmotor nur bei etwa 15 %. Bis zu Jahre 2007 stieg der Anteil der Pkw-Diesel-Neuzulassungen kontinuierlich auf über 45 % an [Deutsches Kfz-Gewerbe 2009].
5. Die NO_x -Emissionsanteile von Diesel-Pkws und Diesel-Lkws verhalten sich wie die Anteile am bundesdeutschen Kraftstoffverbrauch im Straßenverkehr zwischen Personenverkehr und Güterverkehr. Im Jahre 1990 betrug der Anteil des Personenverkehrs 78 % und der des Güterverkehrs 22 %. Bis 2006 wuchs der Anteil des Kraftstoffverbrauchs beim Güterverkehr auf 28 % an (Anteil des Personenverkehrs 72%) [Umweltbundesamt 2007].

⁶⁷ Die geringen Anteile ($\ll 1$ %) direkter NO_2 -Emissionen von Otto-Pkw mit 3-Wege-Katalysator werden vernachlässigt.

⁶⁸ Teilweise werden für neue Oxidationskatalysatortypen noch weit höhere NO_2 -Ausbeuten angestrebt (vgl. Abbildung 8 in [Brück und Diringer 2005]).

6. Vergleiche des Umweltbundesamtes [Umweltbundesamt 2004] zum NO_x -Ausstoß von EURO-3- und EURO-4-Fahrzeugen lieferten im Mittel für Pkw-Benziner einen NO_x -Ausstoß von 0,05 g/km, während der NO_x -Ausstoß bei Pkw-Dieseln im Mittel bei 0,35 g/km lag. Da die gesetzlich vorgeschriebenen Abgasverordnungen erst für die EURO-6 Abgasnorm (ab September 2014) entscheidende Reduktionen des NO_x -Ausstoßes der Diesel-Pkw vorschreiben (EURO 4: NO_x : 0,25 g/km, EURO-5 (September 2009): 0,18 g/km, EURO-6: 0,08 g/km), bleibt in dieser einfachen Abschätzung die Einführung des leicht reduzierten EURO-5- NO_x -Grenzwertes unberücksichtigt.
7. Diesel-Lkws sind bislang nicht mit Oxidationskatalysatoren ausgestattet (Ausnahme: Stadtbusse mit CRT-Systemen, vgl. Fußnote 30). [Jimenez et al. 2000] haben für eine Flotte von Diesel-Nutzfahrzeugen die NO_2/NO -Emissionsverhältnisse bestimmt. Sie fanden im Mittel ein NO_2/NO -Verhältnis von 0,08 [ppm/ppm] bzw. ein Massenverhältnis für NO_2/NO von 0,12.

Legt man die die vom UBA ermittelten mittleren NO_x -Emissionen für EURO-3 und EURO-4 Pkw's zugrunde, so liefert die Kalkulation nach (1 – 7) folgende verkehrsbedingte (massegewichteten) NO_x -Anteilsverteilungen für das Jahr 2007:

Anteil der Diesel-Pkw an den verkehrsbedingten NO_x -Emissionen: 64 %,

Anteil der Diesel-Lkw an den verkehrsbedingten NO_x -Emissionen: 27 %,

Anteil der Benzin-Pkw an den verkehrsbedingten NO_x -Emissionen: 10 %,

wobei für jeden der drei Verursacher ein relativer Fehler von 15 % der jeweils berechneten Anteile veranschlagt wird. Die sich auf Grund der NO_2 -Emissionen von Diesel-Fahrzeugen für die mittlere Abgaszusammensetzung sich ergebenden NO_2/NO -Verhältnisse werden auf 0,24 abgeschätzt, wobei die Unsicherheit der NO_2 -Anteile aus den Abgas-Emissionen der Diesel-Fahrzeuge ebenfalls mit jeweils 15 % veranschlagt wird. Für das Bezugsjahr 2007 liefert die Kalkulation unter Berücksichtigung der Fehlerfortpflanzung somit ein mittleres NO_2/NO -Massen-Verhältnis im Automobil-Abgas von $(0,24 \pm 0,055)^{69}$.

Ein oberer Grenzwert für die mittleren NO_2 -Anteile im Automobil-Abgas für das Jahr 1990 lässt sich aus folgender Abschätzung ableiten: Kurz nach Beginn der Einführung von Abgas-Katalysatoren im Pkw-Bereich (gesetzliche Vorschrift zur Ausrüstung von Neuwagen besteht ab 1989) war der Ausrüstungsgrad der

⁶⁹ Zur experimentellen Bestimmung aktueller NO_2/NO -Anteile siehe Kapitel 6.5.1.

derzeitigen Diesel-Pkw-Flotte so gering, dass in erster Näherung für Diesel-Pkw der gleiche NO_2 -Anteil im Abgas angenommen werden kann wie der für den Lkw-Bereich [Jimenez et al. 2000] gemessene Wert von 12 %. Bei den Otto-Motor-Fahrzeugen dominierten im Jahre 1990 ebenfalls die Nicht-Kat-Fahrzeuge das Emissionsverhalten dieser Fahrzeugklasse. [Hassel et al. 1994] geben für Nicht-Kat-Pkw eine Obergrenze für die NO_2/NO -Massenverhältnisse von 0,05 an. Wegen der deutlich höheren NO_x -Emissionen [Hassel et al. 1994] von Otto-Motoren ohne Kat im Vergleich zu denen dieselbetriebener Fahrzeuge wird für das Jahr 1990 ein NO_2/NO -Verhältnis im Automobil-Abgas von $(0,065 \pm 0,01)\%$ angenommen.

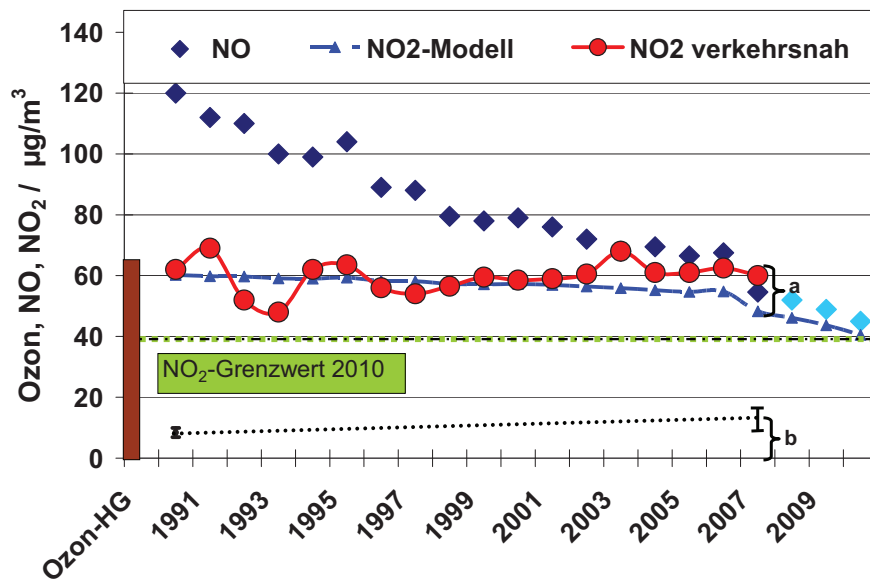


Abbildung 135a: Entwicklung der NO -Jahresmittel verkehrsnaher Messstationen in Bayern (dunkelblaue Rauten bzw. extrapolierte Werte (vgl. Abbildung 132) und gleichzeitig gemessene Jahresmittel für NO_2 (rote Kreise). Kalkulierte Jahresmittel der NO_2 -Innenstadtkonzentrationen (zur Berechnungsweise vgl. Abbildung 131, NO_2 -titriert, blaue Dreiecke) bei einem Jahresmittel von $65 \mu\text{g}/\text{m}^3$ Ozon (Ozon-HG), einem J_{NO_2} von $6 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (Mittelwert für clear-sky-Bedingungen, mittags) und bei Verwendung der Zeitreihe verkehrsnah gemessener NO -Jahresmittel, vgl. Abbildung 132). Kalkulierte mittlere NO_2/NO -Verhältnisse im Automobil-Abgas infolge direkter NO_2 -Emissionen des Verkehrs (Annahmen 1 - 7, siehe Text) für 1990 ein NO_2/NO -Verhältnis: $(0,065 \pm 0,01)$ bzw. für 2007 ein NO_2/NO -Verhältnis: $(0,24 \pm 0,055)$. Unter der Voraussetzung, dass gilt: $NO_x^{\text{Gesamt}} \cong NO_x^{\text{Verkehr}}$ können aus den angegebenen NO_2/NO -Abgas-Emissions-Verhältnissen für die beiden Bezugsjahre Immissionsbeiträge direkter verkehrsbedingter NO_2 -Emissionen bestimmt werden: 1990: $NO_2^{\text{Abgas}} = (7,5 \pm 1,5) \mu\text{g m}^{-3}$ und für 2007: $NO_2^{\text{Abgas}} = (13 \pm 3,5) \mu\text{g m}^{-3}$. Der zwischen den beiden Bezugsjahren 1990 und 2007 erfolgte Anstieg im mittleren NO_2/NO -Verhältnis des Automobil-Abgases wurde linear interpoliert (gepunktete schwarze Linie).

Abbildung 135a zeigt die Entwicklung der NO -Jahresmittel verkehrsnaher Messstationen in Bayern (dunkelblaue Rauten) und die Resultate der parallel durchgeführten NO_2 -Messungen (rote Kreise) für den Zeitraum von 1990 bis 2007. Zusätzlich wurden die kalkulierten Jahresmittel der „titrations“bedingten NO_2 -Innenstadtkonzentrationen (blaue Dreiecke) bei einem Jahresmittel von $65 \mu\text{g}/\text{m}^3$ Ozon (Ozon-HG), einem J_{NO_2} von $6 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (Mittelwert für clear-sky-Bedingungen, mittags) und bei Verwendung der Zeitreihe verkehrsnah gemessener NO -Jahresmittel, (vgl. Abbildung 132) eingetragen.

Für die Bezugsjahre 1990 und 2007 wurden aus statistischen Daten (vgl. Annahmen 1 – 7) die mittleren NO_2/NO -Abgas-Emissions-Verhältnisse abgeschätzt und für verkehrsdominierte Bedingungen ($NO_x^{\text{Gesamt}} \cong NO_x^{\text{Verkehr}}$) die Immissionsbeiträge direkter verkehrsbedingter NO_2 -Emissionen bestimmt: 1990: $NO_2^{\text{Abgas}} = (7,5 \pm 1,5) \mu\text{g m}^{-3}$ und für 2007: $NO_2^{\text{Abgas}} = (13 \pm 3,5) \mu\text{g m}^{-3}$.

- Es ist bemerkenswert, wie gut für das Bezugsjahr 2007 die Übereinstimmung zwischen Differenz von gemessenem Jahresmittel für NO_2 (dunkelblaue Rauten) und „titrations“bedingtem NO_2 (rote Kreise) einerseits (vgl. „a“ in Abbildung 135a, $a = 11,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$) und dem direkten verkehrsbedingten NO_2 -Immissionsbeitrag (vgl. „b“ in Abbildung 135a, $b = (13 \pm 3,5) \mu\text{g}/\text{m}^3$) ausfällt.
- Wäre zwischen den Bezugsjahren 1990 und 2007 das verkehrsbedingte NO_2/NO -Verhältnis konstant geblieben, würde für verkehrsdominierte Bedingungen der Immissionsbeitrag direkter verkehrsbedingter NO_2 -Emissionen im Jahre 2007 lediglich $NO_2^{\text{Abgas}} = (3 - 4) \mu\text{g m}^{-3}$ betragen. In der Tat liegt der kalkulierte Immissionsbeitrag direkter verkehrsbedingter NO_2 -Emissionen um den Faktor vier höher und unterstreicht das bedeutende zwischenzeitliche Anwachsen dieser Emissionsquelle.
- Die Überschreitung des seit dem Jahre 2010 geltenden NO_2 -Grenzwertes von $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ist ausschließlich für Bedingungen mit besonders intensivem Straßenverkehr zu erwarten. Dabei schöpfen NO -Immissionskonzentrationen ($NO > 65 \mu\text{g m}^{-3}$) das Maximum des „titrations“bedingten NO_2 in vollem Umfang aus. Auf diesem NO_2 -Grundlevel stocken beträchtliche Immissionshöhen direkter verkehrsbedingter NO_2 -Emissionen auf (in der Größenordnung von ca. 25 % (Bezugsjahr 2007) der begleitenden NO -Immissionskonzentrationen), deren Ursache ganz wesentlich auf das

Beiprodukt moderner Abgasreinigungssysteme (Oxidationskatalysatoren) für Dieselfahrzeuge zurückzuführen ist (vgl. Abschnitt 6.4.1 und Fußnote 30).

Verkehrsstationen (NRW und Bayern) 2007

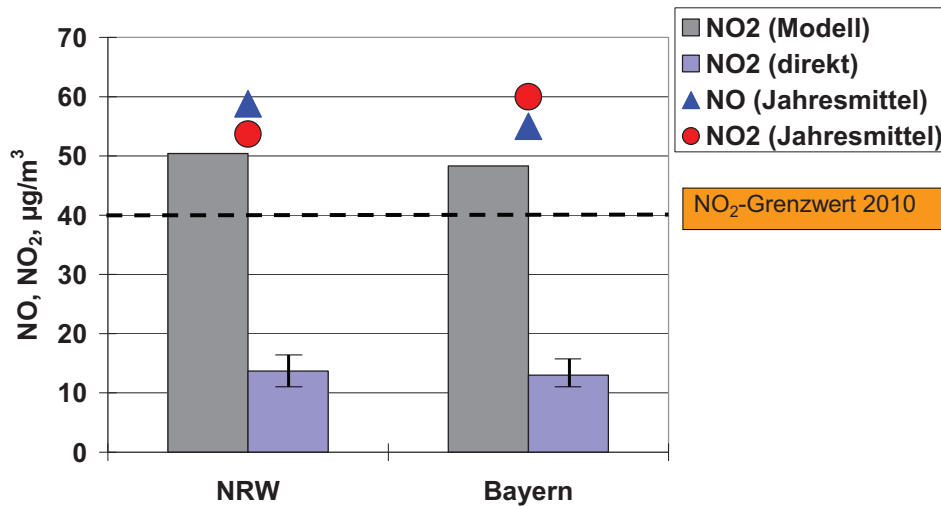


Abbildung 135b: Vergleich der Jahresmittel für NO (blaue Dreiecke) und NO_2 (rote Punkte, Berechnung analog zu der für Abbildung 133 beschriebenen Vorgehensweise) für verkehrsdominierte Meßstationen Bayern und Nordrhein-Westfalens (zur Auswahl der NRW-Stationen vgl. Fußnote 70). Zusätzlich eingezeichnet wurden die jeweiligen Beiträge des „titrations“bedingten NO_2 „ NO_2 (Modell)“, (Bedingungen: siehe Bildunterschrift Abbildung 135a) und die Immissionsbeiträge direkter verkehrsbedingter NO_2 -Emissionen „ NO_2 (direkt)“, kalkuliert für 2007 anhand des abgeschätzten NO_2 / NO -Abgas-Emissions-Verhältnisses (vgl. Abbildung 135a).

Für das Bezugsjahr 2007 wurde ein Vergleich der hier dargestellten Resultate für bayerische Hauptverkehrsstrassen mit denen entsprechender nordrhein-westfälischer Bedingungen vorgenommen (vgl. Abbildung 135b). Zu diesem Zweck wurden jene Meßstationen des LANUV-Meßnetzes selektiert, deren Jahresmittelwert für NO den Wert von $50 \mu\text{g m}^{-3}$ überschritt⁷⁰.

⁷⁰ Auf diese Weise konnten aus der Gesamtanzahl von insgesamt 67 nordrhein-westfälischen LANUV-Stationen jene 12 Meßstationen für das Bezugsjahr 2007 [Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen 2008] ausgewählt werden, für die höchste verkehrsbedingte Immissionsanteile vorlagen: [Es gilt: Station (xx) (NO -Jahresmittelwerte in $\mu\text{g m}^{-3}$)] Düsseldorf-Mörsenbroich (50); Aachen Wilhelmstraße (55); Essen Gladbecker Str. (55); Bochum Herne (67); Wuppertal Gathe (68); Herne Recklinghauser Str. (69); Siegen Sandstr. (69); Dortmund Brackeler Str. (74); Gelsenkirchen Kurt Schumacher Str. (75); Düsseldorf

Anhand von Abbildung 135b lassen sich folgende Schüsse ziehen:

- Die verkehrsdominierten Messstationen Bayerns und Nordrhein-Westfalens besitzen im Jahre 2007 vergleichbare NO - und NO_2 -Immissionslevel. Dies unterstreicht die Problematik innerstädtischer NO_2 -Level als generelles Problem städtischer Ballungsgebiete mit hohem Verkehrsaufkommen.
- Für beide Länder dürfte es schwierig sein, an verkehrsdominierten Orten den seit 2010 gültigen Grenzwert einzuhalten, zumal bereits in beiden Fällen der „titrations“bedingte NO_2 -Beitrag „ NO_2 (Modell)“ den Wert von $40 \mu\text{g m}^{-3}$ klar überschreitet. Zusammen mit dem jeweiligen Immissionsbeitrag direkter verkehrsbedingter NO_2 -Emissionen „ NO_2 (direkt)“ in der Größenordnung von $13 \mu\text{g m}^{-3}$ müssen für „städtische Verkehrs-Knotenpunkte“ deutliche Überschreitungen des EU-Grenzwertes für NO_2 erwartet werden.

Zusammenfassend ist darauf hinzuweisen, dass für den seit 2010 gültigen NO_2 -Grenzwert auch bei weitergehender erfolgreicher Reduktion der NO_x -Emissionen des Straßenverkehrs bis weit in die zweite Hälfte des zweiten Jahrzehnts für verkehrsdominierte Innenstadtbereiche Grenzwertüberschreitungen erwartet werden müssen. Eine nachhaltige Reduktion der Stickoxidemissionen des Straßenverkehrs wird bislang vom Gesetzgeber erst mit Einführung der EURO-6-Abgasnorm vorgenommen (Reduktion des maximalen NO_x -Ausstoßes von Diesel-Pkw von zuvor $0,18 \text{ g/km}$ auf $0,08 \text{ g/km}$ ab September 2014). Die Einhaltung dieses Grenzwertes erfordert zwingend die flächendeckende Einführung von NO_x -reduzierenden Maßnahmen bei Dieselfahrzeugen (z. B. „De NO_x “-Katalysatoren).

10.2 Kohlenmonoxid

Abbildung 136 zeigt die zeitliche Entwicklung der für Deutschland berechneten Emissionen von Kohlenmonoxid (CO) in den Jahren 1990 bis 2007. Zusätzlich ist der berechnete Anteil des Verkehrs aufgetragen (Quelle: [Umweltbundesamt 2009]). Der prognostizierte Anteil des Verkehrs an den Jahresmitteln der CO -Emissionen sinkt von ca. 54 % im Jahre 1990 überproportional auf etwa 34 % im Jahre 2007 ab. In der zeitlichen Entwicklung der CO -Immissionen in Nordrhein-Westfalen spiegelt sich der gleiche Trend wieder. Der Rückgang der CO -Konzentrationen ist für verkehrsnahen Stationen deutlich stärker ausgeprägt als für den Mittelwert aller nordrhein-westfälischen Stationen (vgl. Abbildung 137).

Corneliusstr. (78); Münster Weseler Str. (79); Hagen Graf-von-Galen-Ring (83). Gemittelte Jahresmittel dieser Stationen für das Bezugsjahr 2007: NO : $58,8 \mu\text{g m}^{-3}$, NO_2 : $53,7 \mu\text{g m}^{-3}$.

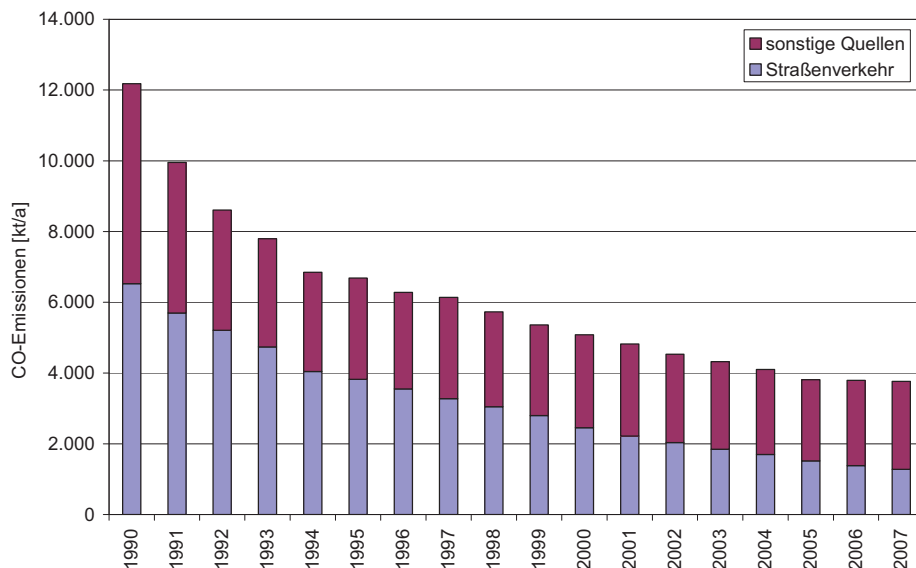


Abbildung 136: Entwicklung der Jahresmittel der CO – Emissionen in kt/Jahr für Deutschland zwischen 1990 und 2007. Dargestellt sind der Beitrag des Straßenverkehrs sowie die kumulierten Emissionen aller übrigen CO – Quellen. Quelle: [Umweltbundesamt 2009]

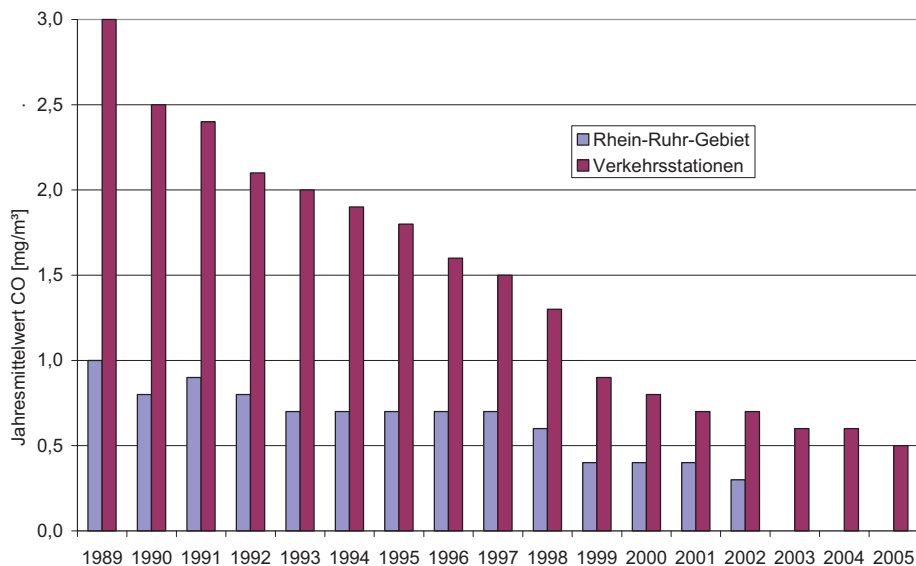


Abbildung 137: Entwicklung der Jahresmittel der CO – Immissionen für alle Meßstationen des Rhein-Ruhr-Gebiets und für verkehrsnahen Stationen in Nordrhein-Westfalen (Quelle: [Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen 2008])

Der Rückgang in den CO – Immissionskonzentrationen fällt deutlich stärker aus als im Falle von NO_x . Zum einen ist der Anteil der verkehrsbedingten CO – Emissionen an den Gesamt-Emissionen größer als der für die Stickoxide. Zum anderen umfasst die Emissionsreduzierung durch die Einführung von Katalysatorkonzepten im Falle von CO einen größeren Anteil der Fahrzeugflotte als im Falle von NO_x . Während zur Zeit eine wirksame Emissionsreduzierung von NO_x mittels Katalysatoren nur für 3-Wege-Kat-Fahrzeuge möglich ist (und bisher mit Einschränkungen für Fahrzeuge mit Mager-Mix-Konzept, vgl. Kapitel 6.2), ist für CO auch außerhalb des stöchiometrischen Kraftstoff-Luft-Verhältnisses eine gute Reinigungswirkung durch unregelmäßige Oxidationskatalysatoren bei Diesel-Fahrzeugen und Benzin-Direkteinspritzern gegeben, vgl. Kapitel 6.2.

10.3 Kohlenwasserstoffe

Für die NMVOC-Emissionen in Deutschland gibt das Umweltbundesamt zwischen 1990 und 2007 eine Absenkung auf etwa ein Drittel an (vgl. Abbildung 138). Dabei seien die NMVOC-Emissionen aus dem Straßenverkehr in diesem Zeitraum um 91 % abgesenkt worden, während die Lösemitelemissionen nur um 38 % abnahmen und seit dem Jahr 2000 mit 700-800 kt/Jahr nahezu konstant blieben [Umweltbundesamt 2009]. Somit sollten ab Mitte der 1990er Jahre die Emissionen aus dem Lösemittelbereich die des Verkehrssektors deutlich dominieren. Tatsächlich lassen sich für verkehrsdominierte Bereiche besonders starke Rückgänge in den Immissionen für jene Kohlenwasserstoffe beobachten, die vornehmlich aus dem Verkehrssektor stammen. In Abbildung 139 sind die aufsummierten Jahresmittel für Benzol, Toluol und Xylole (BTX) für nordrhein-westfälische Verkehrsstationen den Jahresmitteln des gesamten Rhein-Ruhr-Gebiet gegenübergestellt. Während die BTX-Immissionen im betrachteten Zeitraum 1989 bis 2005 bei allen Stationen des Rhein-Ruhr-Gebiets auf ein Drittel gesunken sind, nahmen sie bei den verkehrsdominierten Stationen um über 90 % ab. Auf der anderen Seite gibt es eine Reihe von unabhängigen experimentellen Überprüfungen der Emissionsberechnungen (siehe Kapitel 6.1), deren Resultate die Richtigkeit des prognostizierten hohen Lösemittelanteils an den NMVOC-Emissionen für Deutschland nachhaltig in Zweifel ziehen.

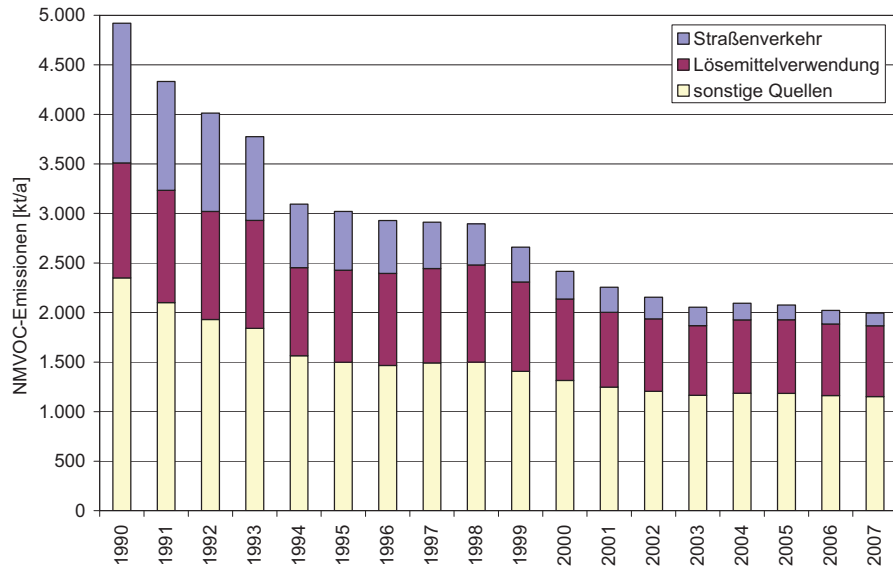


Abbildung 138: Berechnete Anteile der NMVOC-Emissionen aus dem Straßenverkehr, aus der Verwendung von Lösemitteln und aus sonstigen Quellen. (nach [Umweltbundesamt 2009]).

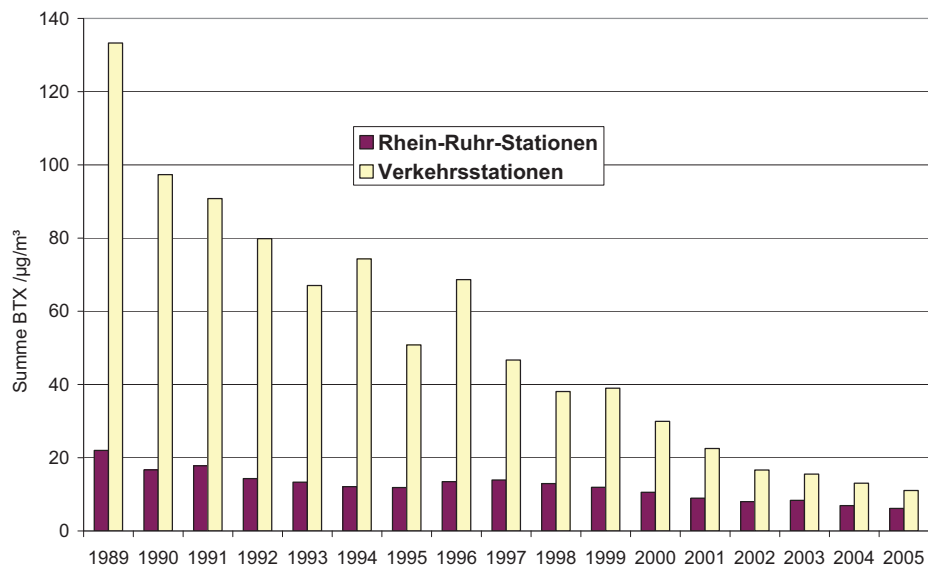


Abbildung 139: Zeitreihe der Jahresmittel der BTX-Immissionen (Benzol, Toluol, Xylole) für Nordrhein-Westfalen, dargestellt für Verkehrsstationen und den Mittelwert aller Rhein-Ruhr-Stationen. (Quelle: [Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen 2006])

10.4 Zusammenfassung

- Die langjährigen Trends für innerstädtische Immissionskonzentrationen zeigen für alle drei reglementierten Schadstoffgruppen (NMVOC, NO_x und CO) monoton abfallende Verläufe. Erste Abnahmetendenzen sind bereits zu Beginn der neunziger Jahre zu beobachten, also nur wenige Jahre nach der flächendeckenden Einführung der Katalysatortechnik im Fahrzeugbereich.
- Eine gegenläufige Entwicklung besitzt der NO_2 -Anteil am NO_x in verkehrsdominierten Bereichen: Während die NO -Immissionen in den Ballungszentren seit Beginn der 1990er Jahre kontinuierlich abnahmen, blieben die dort gemessenen NO_2 -Konzentrationen praktisch konstant. Es konnte gezeigt werden, dass am Tage das Auftreten nahezu konstanter NO_2 -Konzentrationen bei absinkenden NO -Konzentrationen allein aus dem Wechselspiel zwischen herrschenden NO -Konzentrationen und advehierter regionaler Ozon-Hintergrund-Konzentration unter Einschluß des photostationären Gleichgewichts direkt zu erklären ist („luftchemisch“ verursachtes NO_2).
- Selbst bei Abwesenheit zusätzlicher NO_2 -Quellen (insbesondere aus dem Straßenverkehr, vgl. Kapitel 6.4.1) dürfte es allein wegen des gegenwärtigen Jahresmittels von Ozon für zentraleuropäische Hintergrundbedingungen schwierig werden, den seit 2010 geltenden Grenzwert für NO_2 von $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Jahresmittel) einzuhalten.
- Da das Jahresmittel des Ozon-Hintergrundes auf Grund der langen atmosphärischen Lebensdauer dieses Spurengases auf regionaler Skala kaum zu beeinflussen ist, bleibt als einzige Stellgröße für die Absenkung „luftchemisch“ verursachter innerstädtischer NO_2 -Konzentrationen die weitere Reduktion der NO_x -Emissionen. Erst wenn die mittleren innerstädtischen NO -Immissionskonzentrationen deutlich niedriger liegen als die Ozon-Werte des regionalen Hintergrundes, werden die sich ausbildenden NO_2 -Konzentrationen selbst bei geringen winterlichen Strahlungsintensitäten unterhalb des Grenzwertes für das Jahresmittel von NO_2 bleiben.
- In verkehrsdominierten Bereichen addiert sich zur „luftchemisch“ verursachten NO_2 -Immissionskonzentration derzeit ein Beitrag direkter NO_2 -Emissionen, verursacht von Fahrzeugen mit Abgasreinigungskatalysatoren, deren Motorbetriebsbedingungen ein höheres als stöchiometrisches Luft/Kraftstoffverhältnis erfordern. Zur Einhaltung des zukünftigen NO_2 -Grenzwertes wird daher eine wirksame zusätzliche NO_x -Reduktion im Abgas dieser Antriebs-

konzepte (Diesel, Mager-Mix-Motoren) erfolgen müssen. Der Schwerpunkt zukünftiger Reduktionsstrategien auf dem Gebiet der Straßenverkehrsemissionen wird daher vornehmlich im Bereich weiterer Stickoxid- (und Partikel-)Reduktionen liegen müssen, da nach heutigem Stand der Technik Magermixkonzepte den konventionellen Systemen mit 3-Wege-Kat-Abgasreinigung hinsichtlich Minimierung des CO_2 -Ausstoßes (Klimawirkung) bislang deutlich überlegen sind. Überdies wäre beim gegenwärtigen Stand der Abgasreinigungstechnik (EURO-4- und EURO-5-Norm) bei der Konzeption zukünftiger EURO-Normen eine weitere Forcierung der NMHC-Reduktion in Bezug auf die sommerliche Photooxidantienbildung nur von begrenzter Effizienz, da auch die Kohlenwasserstoffe aus biogenen Quellen nachhaltig zur Photooxidantienbildung beitragen.

11 Verhältnisse von VOC, CO und NO_x aus Emissions- und Immissionsstudien

Neben den absoluten Konzentrationen der obengenannten Schadstoffe wirken sich die Verhältnisse dieser Substanzen ebenfalls entscheidend auf die photochemische Oxidantienbildung als auch auf die Reinigungsfähigkeit der Atmosphäre aus.

11.1 VOC/CO-Verhältnisse

Es ist festgestellt worden, dass sich in Ballungsgebieten recht stabile VOC/CO -Verhältnisse ausbilden. Dies liegt vornehmlich daran, dass sich die in Innenstädten dominierende Quelle Straßenverkehr mit ihren VOC/CO -Verhältnissen prägend auf die städtischen VOC/CO -Verhältnisse auswirkt. In Tabelle 16 a-f sind eine Reihe von VOC/CO -Verhältnissen aus dem Immissions- und Emissionsbereich aufgelistet. Die Vorgehensweise bei der Bestimmung des Quotienten aus Gesamt-HC und für den CO wird am Beispiel von Abbildung 140 a und b gezeigt.

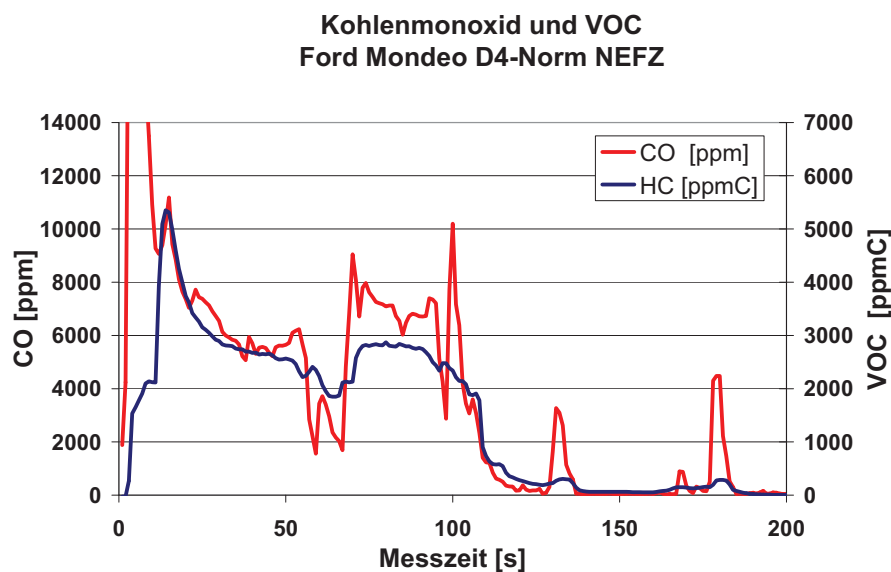


Abbildung 140a: Zeitlicher Verlauf der gleichzeitig gemessenen Mischungsverhältnisse von CO [ppm] und VOC [ppmC], Kaltstartphase des NEFZ-Zyklus¹, Ford Mondeo. Anhand der starken Abnahme der CO- und VOC-Emissionen ist deutlich erkennbar, dass nach etwa 120 s der 3-Wege-Katalysator so weit aufgeheizt ist, dass die Konversion CO und VOC zu CO₂ stattfindet.

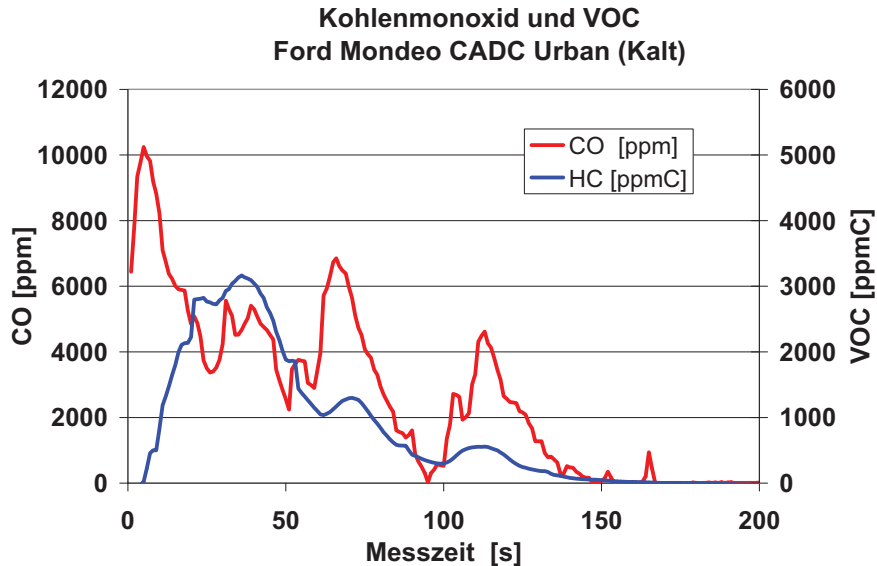


Abbildung 140b: Zeitlicher Verlauf der gleichzeitig gemessenen Mischungsverhältnisse von CO [ppm] und VOC [ppmC], Kaltstartphase des CADC-Zyklus', Ford Mondeo. Anhand der starken Abnahme der CO- und VOC-Emissionen ist deutlich erkennbar, dass nach etwa 150 s der 3-Wege-Katalysator so weit aufgeheizt ist, dass die Konversion CO und VOC zu CO₂ stattfindet.

Die Abbildungen 140 a und 140 b zeigen den zeitlichen Emissionsverlauf von CO und Gesamt-VOC unmittelbar nach dem Start unter kalten Betriebsbedingungen (Kaltstartphase). Obwohl die absoluten Emissionen im Detail bis zu einem Faktor zwei unterscheiden, liegen für beide Zyklen in den ersten 100 – 150 s nach dem Start (d. h. vor dem Erreichen der Betriebstemperatur des Katalysators) die bei Weitem höchsten Emissionswerte für CO und Gesamt-VOC (vgl. dazu auch Abbildung 23).

Alle in Tabelle 15a dargestellten Emissions-Mischungsverhältnisse wurden als Mittelwerte während der Kaltstartphase über einen Zeitraum von 100 s nach Beginn des Prüfstandszyklus' bestimmt. Für die Bestimmung mittlerer VOC/CO-Verhältnisse wurden die Resultate unterschiedlicher Fahrzeuge und Fahrzyklen aus dieser Studie herangezogen. In Tabelle 15a und Tabelle 15b sind für die betrachteten Fahrzeuge die Mittelwerte und die zugehörigen Standardabweichungen der gemessenen Mischungsverhältnisse sowie die resultierenden Reaktivitäten aufgelistet: $VOC/CO_{Kaltstart}^{Benziner} = (2,5 \pm 1,4) [s^{-1}/s^{-1}]$. Für die entsprechenden Verhältnisse bei Dieselfahrzeugen wurde ein Wert von $VOC/CO_{Kaltstart}^{Diesel} = (9,9 \pm 11,3) [s^{-1}/s^{-1}]$ gefunden.

Fahrzeug	Zyklus	CO ppm	CO s ⁻¹	VOC ppmC	VOC ⁷¹ s ⁻¹	$\frac{VOC}{CO} \left[\frac{s^{-1}}{s^{-1}} \right]$
Benziner 1	NEFZ	7300	3,9·10 ⁴	2700	1,15·10 ⁵	2,9
	FTP-75	4600	2,4·10 ⁴	1200	5,1·10 ⁴	2,1
	CADC	4400	2,3·10 ⁴	1500	6,4·10 ⁴	2,8
Benziner 2	NEFZ	2400	1,3·10 ⁴	1000	4,2·10 ⁴	3,2
	FTP-75	7100	3,8·10 ⁴	1700	7,2·10 ⁴	1,9
Benziner 3	NEFZ	2000	1,1·10 ⁴	1250	5,3·10 ⁴	4,8
	FTP-75	3100	1,6·10 ⁴	1650	7,0·10 ⁴	4,4
Benziner 4	NEFZ	2200	1,3·10 ⁴	776	3,3·10 ⁴	2,5
	FTP-75	8600	15,2·10 ⁴	940	4,0·10 ⁴	0,8
Benziner 5	NEFZ	6100	3,7·10 ⁴	850	3,6·10 ⁴	1,0
	FTP-75	8600	5,2·10 ⁴	730	3,1·10 ⁴	0,6
Benziner Mittelwert						2,5 ± 1,4

Tabelle 15a: Emissionsverhältnisse von VOC/CO aus Prüfstandsstudien für Benzin-Pkw (Kaltstartbedingungen)

Fahrzeug	Zyklus	CO ppm	CO s ⁻¹	VOC ppmC	VOC s ⁻¹	$\frac{VOC}{CO} \left[\frac{s^{-1}}{s^{-1}} \right]$
Diesel 1	NEFZ	126	668	70	6440	9,6
	FTP-75	55	282	70	6440	22,9
Diesel 2	NEFZ	385	2040	70	6440	3,2
	FTP-75	200	1060	40	3676	3,5
Diesel Mittelwert						9,9 ± 11,3

Tabelle 15b: Emissionsverhältnisse von VOC/CO aus Prüfstandsstudien für Diesel-Pkw (Kaltstartbedingungen)

Der Vergleich der Absolutwerte der Kaltstart-Emissionen an VOC und CO zwischen Benzin- und Diesel-Fahrzeugen macht deutlich, dass unter Kaltstartbedingungen der Emissions-Ausstoß der Benziner an VOC und CO im Mittel mehr als eine Größenordnung über denen der Diesel-Fahrzeuge liegt. Vergleicht man hingegen die resultierenden Reaktivitäten der emittierten VOC-Mixe, so findet man unter Kaltstartbedingungen für den Diesel-Abgasmix eine um den Faktor zwei höhere Reaktivität als für den Benziner-Abgasmix. Sie ist eine wesentliche Folge für das bei

⁷¹ Für die Umrechnung der ppmC-Werte in Reaktivitäten wurden die gleichzeitig gezogenen Kanistermessungen herangezogen. Die Bestimmung mittlerer C-Zahlen der Mixe sowie die Ermittlung mittlerer Reaktivitäten erlaubt die Umrechnung von ppmC-Werte in die zugehörigen Reaktivitäten (vgl. Tabelle 13).

Dieselfahrzeugen im Vergleich zu Benzinern um den Faktor vier höhere VOC/CO -Verhältnis.

In Tabelle 16c sind typische VOC/CO -Emissionsverhältnisse unter warmen Betriebsbedingungen aufgeführt. Es zeigt sich, dass bei Benzinern unter warmen Betriebsbedingungen und moderaten Lastbedingungen für CO und VOC im Mittel eine Reduktion um den Faktor 20 – 25 gegenüber Kaltstartbedingungen zu beobachten ist. Es zeigt sich außerdem, dass der betriebswarme Katalysator CO und VOC im Mittel in gleicher Effizienz oxidiert. Somit bleibt das für Kaltstartbedingungen gefundene Emissionsverhältnis für $VOC/CO_{\text{Benziner Kaltstart}}^{72} \approx 2,5 \text{ [s}^{-1}/\text{s}^{-1}]$ im Rahmen der Streubreite der Einzelwerte nahezu unverändert erhalten: $VOC/CO_{\text{Benziner Warm}}^{72} \approx 4,0 \text{ [s}^{-1}/\text{s}^{-1}]$.

Fahrzeug	Zyklus	CO ppm	CO s^{-1}	VOC ppmC	VOC^{72} s^{-1}	$\frac{VOC}{CO} \left[\frac{s^{-1}}{s^{-1}} \right]$
Benziner 1	NEFZ	50	240	25	602	2,5
Benziner 2	NEFZ	67	350	50	1205	3,4
Benziner 3	NEFZ	26	130	60	1446	11,1
Benziner 4	NEFZ	46	220	10	241	1,1
Benziner 5	NEFZ	30	155	10	241	1,6
Benziner Mittelwert						4,0 ± 4,1

Tabelle 15c: Emissionsverhältnisse von VOC/CO aus Prüfstandsstudien für Benzin-Pkw (warme Betriebsbedingungen)

Bei Diesel-Fahrzeugen werden unter warmen Betriebsbedingungen durch den funktionierenden Oxidations-Katalysator sowohl CO als auch VOC deutlich reduziert. Im Falle von CO liegen die Emissionen mit ca. 40 ppm auf gleichem Niveau wie die der Benzinern unter warmen Betriebsbedingungen. Die VOC -Emissionen der betriebswarmen Diesel liegen im Mittel mit nur etwa 2 ppmC um mehr als eine Größenordnung unter denen der betriebswarmen Benzin-Pkws. Betrachtet man allerdings die reaktivitätsgewichteten VOC -Werte, so nähern sich die VOC -Emissionen von Benzinern und Dieseln bis auf einen Faktor fünf einander an. Die gegenüber der CO -Abnahme deutlich stärkere Reduktion der VOC führt bei Dieseln unter warmen Betriebsbedingungen zu einer Absenkung des VOC/CO -Emissionsverhältnisses von $VOC/CO_{\text{Diesel Kaltstart}}^{72} \approx 9,8 \text{ [s}^{-1}/\text{s}^{-1}]$ auf $VOC/CO_{\text{Diesel Warm}}^{72} \approx 0,8 \text{ [s}^{-1}/\text{s}^{-1}]$.

⁷² Als Umrechnungsfaktor von ppbC in s^{-1} unter warmen Betriebsbedingungen wurde der Faktor des Mondeo-28km-Mixes verwendet (41,6 ppbC/ s^{-1} , vgl. Tabelle 13).

Fahrzeug	Zyklus	CO ppm	CO s ⁻¹	VOC ppmC	VOC s ⁻¹	$\frac{VOC}{CO} \left[\frac{s^{-1}}{s^{-1}} \right]$
Diesel 1	NEFZ	20	95	2,2	158	1,7
	FTP-75	40	190	0,2	14,4	0,08
Diesel 2	NEFZ	49	230	1,1	79	0,34
	FTP-75	51	235	4,1	294	1,25
Diesel Mittelwert						0,84 ± 0,76

Tabelle 15d: Emissionsverhältnisse von VOC/CO aus Prüfstandsstudien für Diesel-Pkw (warme Betriebsbedingungen)

Tabelle 15e gibt einen Überblick der Resultate aktueller und älterer Immissionsstudien deutscher Ballungsgebiete. Zusätzlich wurde eine neuere Studie aus Mittelamerika mit aufgenommen [Wood et al. 2010].

Ausgewählte Immissionsstudien			
VOC s ⁻¹	CO s ⁻¹	VOC / CO s ⁻¹ / s ⁻¹	Quelle
13 – 20	5 – 7,5	2 - 3	Mexico City [Wood et al. 2009]
2 – 2,5	1 – 1,2	1,7 – 2,2	Lee-Bereich von Augsburg [Klemp et al. 2002]
5,1	1,33	3,8	München-Innenstadt [Kern et al. 1998]
19,1	7,5	2,5	Tunnelmessungen Düsseldorf [Urban 2010]

Tabelle 15e: VOC/CO-Immissionsverhältnisse für verkehrsdominierte Bedingungen

Vergleicht man die in Tabelle 15 e für verkehrsdominierte Bedingungen angegebenen Immissionsverhältnisse von VOC/CO , so wird deutlich, dass auch gegenwärtig (vgl. [Urban 2010]) die Kaltstart-Emissionen der Benzin- die innerstädtischen Immissionen für VOC und CO dominieren (vgl. die gefundenen Emissionsverhältnisse für VOC/CO in Tabelle 15 a – 15 d).

In Tabelle 15 f sind zum Vergleich einige aktuelle Immissionsstudien aufgeführt, welche unter biogen dominierten Bedingungen durchgeführt wurden. Drei der Studien beschäftigen sich mit Untersuchungen in tropischen Regenwäldern, in welchen ausschließlich biogene Emissionen von Bedeutung sind. Die vierte Studie wurde im Sommer 2003 im Rahmen der ECHO-Kampagne im Jülicher Wald

durchgeführt. Die fünfte Studie fand 2006 im Bereich des Pearl River Deltas in Südchina statt.

Ausgewählte Immissionsstudien				
VOC s ⁻¹	Biogen s ⁻¹	CO s ⁻¹	VOC / CO s ⁻¹ / s ⁻¹	Quelle
18	10	0,6	30	GABRIEL-Kampagne, Guyana [Kubistin et al. 2010]
12	7	0,6	20	Brasilien, Tropischer Regenwald [Lelieveld et al. 2008]
17	> 5	0,59	29	Borneo, Regenwald [Hewitt et al. 2010]
11,1	9	0,84	13,2	ECHO-Kampagne [Mittermaier und Klemp 2004]
20	3,8	2,4	8,3	Pearl River Delta Experiment 2006 [Hofzumahaus et al. 2009]

Tabelle 15f: Gemessene VOC/CO-Immissionsverhältnisse für biogen dominierte Bedingungen

In allen fünf Studien werden bedeutend höhere VOC/CO -Verhältnisse im Bereich von 8 – 30 [s⁻¹/s⁻¹] gefunden. Die für biogen dominierte Bedingungen gemessenen VOC/CO -Verhältnisse liegen somit um eine Größenordnung über denen aus Tabelle 15e.

11.2 VOC/NO_x-Verhältnisse

In diesem Abschnitt sollen die VOC/NO_x -Verhältnisse unter Kaltstartbedingungen aus Prüfstandsuntersuchungen denen einiger ausgewählter Immissionsstudien gegenübergestellt werden.

Abbildung 141a und Abbildung 141b zeigen die zeitlichen Verläufe der gleichzeitig gemessenen Mischungsverhältnisse von NO , NO_2 [ppm] und VOC [ppmC] in der Kaltstartphase für den Ford Mondeo im NEFZ- und CADC-Zyklus. Die Kaltstartphase

(ca. 100 s Dauer) ist gekennzeichnet durch hohe *VOC*- und *NO*-Abgaskonzentrationen. Der *NO₂*-Anteil an den Stickoxid-Emissionen eines Benziners mit 3-Wege-Kat liegt in allen Betriebszuständen weit unter einem Prozent.

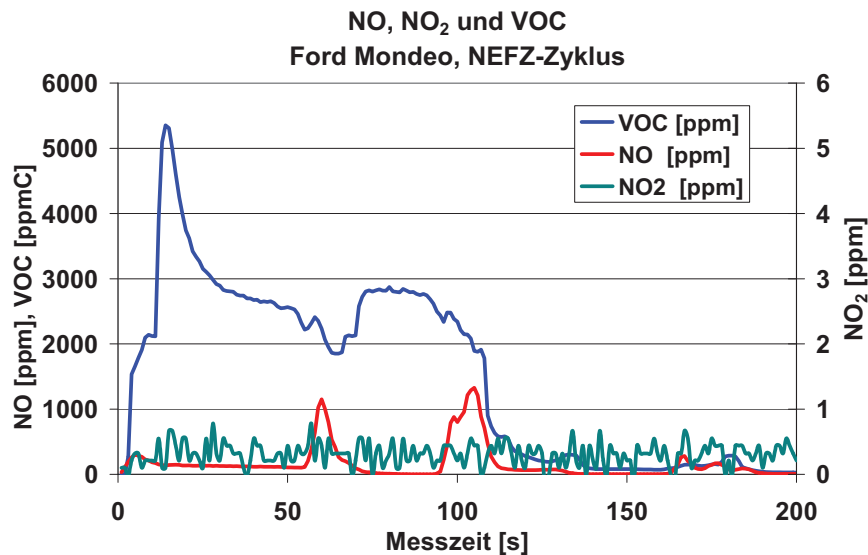


Abbildung 141a: Zeitlicher Verlauf der gleichzeitig gemessenen Mischungsverhältnisse von *NO*, *NO₂* [ppm] und *VOC* [ppmC], Kaltstartphase des NEFZ-Zyklus', Ford Mondeo. Die Kaltstartphase (ca. 100 s Dauer) ist gekennzeichnet durch hohe *VOC*- und *NO*-Abgaskonzentrationen. Die *NO₂*-Emissionen liegen unterhalb der Bestimmungsgrenze.

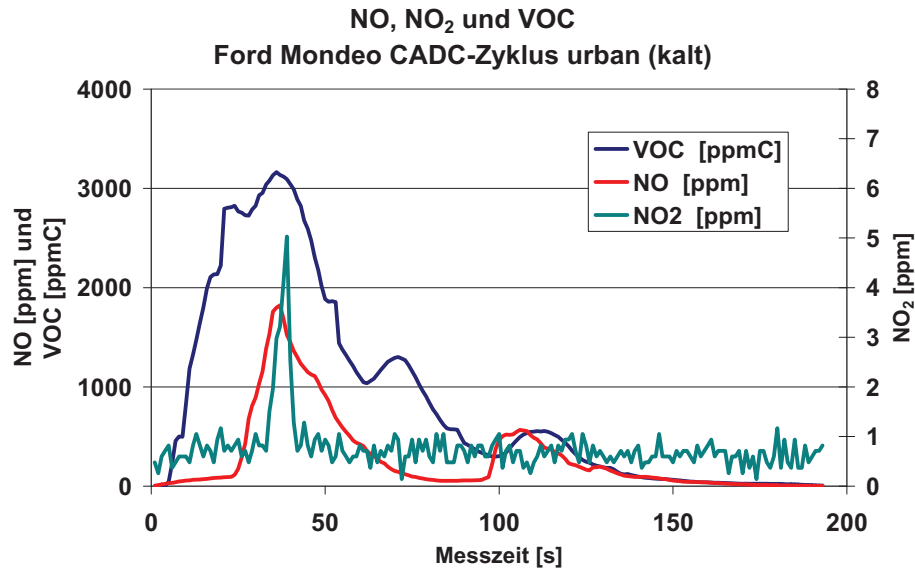


Abbildung 141b: Zeitlicher Verlauf der gleichzeitig gemessenen Mischungsverhältnisse von NO , NO_2 [ppm] und VOC [ppmC], Kaltstartphase des CADC-Zyklus, Ford Mondeo. Die Kaltstartphase (ca. 100 s Dauer) ist gekennzeichnet durch hohe VOC- und NO -Abgaskonzentrationen. Der NO_2 -Anteil an den Stickoxid-Emissionen eines Benziners mit 3-Wege-Kat liegt in allen Betriebszuständen weit unter einem Prozent.

Der Vergleich mit den ersten 200 s des NEFZ für ein Dieselfahrzeuges mit Oxidationskatalysator (DB 220 CDI) zeigt deutliche Unterschiede im zeitlichen Verlauf der Stickoxidemissionen (vgl. Abbildung 142).

Sowohl bei Benzinern als auch bei Diesel-Fahrzeugen (vgl. Abbildung 141 und 142) setzen sich die die Stickoxid-Kaltstart-Emissionen nahezu ausschließlich aus NO zusammen. Für alle Benziner ist charakteristisch, dass die NO -Emissionen von 3-Wege-Kat-Fahrzeugen die NO_2 -Emissionen um 2 - 3 Größenordnungen übersteigen. Auch nach dem Ende der Kaltstartphase bleibt bei stark abgesenkten NO_x -Emissionen das hohe NO/NO_2 -Emissionsverhältnis bestehen.

Bei Diesel-Fahrzeugen mit Oxidations-Katalysator ist die Abgasreinigung im Falle der Stickoxide unwirksam, allerdings sorgt bei steigender Katalysator-Temperatur der Oxidations-Katalysator für die temperaturabhängige Konversion von NO zu NO_2 . Je nach eingesetztem Katalysatormaterial und Betriebstemperatur des Oxidations-Kats kann der NO_2 -Anteil am NO_x auf bis zu 70 % ansteigen (vgl. Kapitel 6.4).

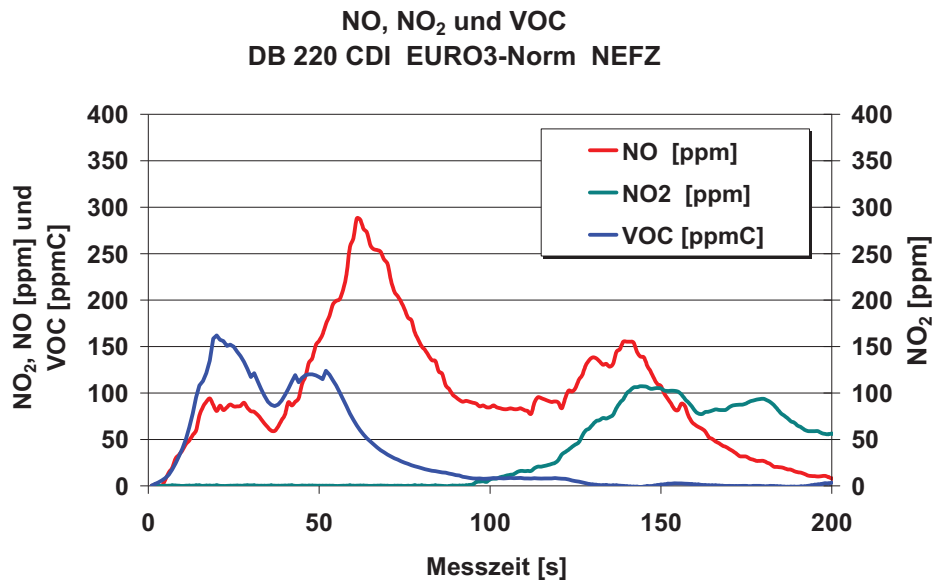


Abbildung 142: Zeitlicher Verlauf der gleichzeitig gemessenen Mischungsverhältnisse von NO , NO_2 [ppm] und VOC [ppmC], Kaltstartphase des NEFZ-Zyklus, DB 220 CDI Diesel. Die Kaltstartphase (ca. 100 s Dauer) ist gekennzeichnet durch hohe VOC- und NO -Abgaskonzentrationen. Der NO_2 -Anteil an den Stickoxid-Emissionen steigt mit anwachsender Katalysatortemperatur auf mehr als 50 % des NO_x -Ausstoßes an.

In Tabelle 16a und 16b sind für eine Reihe von modernen Benzin- und Dieselfahrzeuge die Resultate unterschiedlicher Prüfstandsstudien (NEFZ, FTP-75 und CADC urban (kalt)) zusammengestellt. Aufgelistet sind jeweils die Mittelwerte der Abgasemissionen für die ersten 100 s für die Substanzen NO , NO_2 [ppm] und VOC [ppmC]. Die durchgeführte Speziation der VOC aus Kanistermessungen (vgl. Kapitel 9.3.5, Tabelle 13) erlaubt die Umrechnung der gemessenen Mischungsverhältnisse in Reaktivitäten [s^{-1}]. In der letzten Spalte sind die berechneten Verhältnisse von VOC/NO_x [s^{-1}/s^{-1}] aufgeführt.

Im Falle der Benziner wurde ein Mittelwert für VOC/NO_x von $(VOC/NO_x)^{Benziner}_{Kaltstart} \approx 1,61 \pm 0,78$ [s^{-1}/s^{-1}]. Die zugehörige Standardabweichung (70 % vom Mittelwert weist auf eine große Variabilität der Einzelresultate hin. Dies liegt daran, dass die notwendige Einstellung des stöchiometrischen Kraftstoff-Luft-Verhältnisses (λ -Wert) im Falle der Benziner auch im Kaltstart vor dem „Anspringen“ des Katalysators wegen der starken Abhängigkeit des NO_x -Emissionsausstoßes vom genauen Kraftstoff-Luft-Verhältnis für eine beträchtliche Streuung der VOC/NO_x -Verhältnisse bei den Benzinern sorgt.

Fahrzeug	Zyklus	NO ppm	NO ₂ ppm	NO _x ⁷³ s ⁻¹	VOC ppmC	VOC s ⁻¹	$\frac{VOC}{NO_x} \left[\frac{s^{-1}}{s^{-1}} \right]$
Benziner 1	NEFZ	191	< 1	47450	2700	1,15·10 ⁵	0,24
	FTP-75	584	< 1	145100	1200	5,1·10 ⁴	0,34
	CADC	430	< 1	106800	1500	6,4·10 ⁴	0,58
Benziner 2	NEFZ	91	< 1	22610	1000	4,2·10 ⁴	1,81
	FTP	120	< 1	29820	1700	7,2·10 ⁴	2,35
Benziner 3	NEFZ	78,5	< 1	19500	1250	5,3·10 ⁴	2,63
	FTP	140	< 1	34800	1650	7,0·10 ⁴	1,23
Benziner 4	NEFZ	80	< 1	19900	776	3,3·10 ⁴	1,66
	FTP	154	< 1	38270	940	4,0·10 ⁴	1,05
Benziner 5	NEFZ	92	< 1	22900	850	3,6·10 ⁴	1,58
	FTP	119	< 1	29600	730	3,1·10 ⁴	1,05
Benziner Mittelwert							1,61 ± 0,78

Tabelle 16a: Abgas-Emissionsverhältnisse von VOC/NO_x aus Prüfstandsstudien für Benzin-Pkw (Kaltstartbedingungen)

Fahrzeug	Zyklus	NO ppm	NO ₂ ppm	NO _x s ⁻¹	VOC ppmC	VOC s ⁻¹	$\frac{VOC}{NO_x} \left[\frac{s^{-1}}{s^{-1}} \right]$
Diesel 1	NEFZ	112	0,54	30090	70	6440	0,21
	FTP	140	6,9	37600	70	6440	0,17
Diesel 2	NEFZ	120	4,1	31670	70	6440	0,20
	FTP	132	5,8	35230	40	3676	0,10
Diesel Mittelwert							0,173 ± 0,05

Tabelle 16b: Abgas-Emissionsverhältnisse von VOC/NO_x aus Prüfstandsstudien für Diesel-Pkw (Kaltstartbedingungen)

Im Falle der Dieselfahrzeuge liegen die entsprechenden VOC/NO_x -Verhältnisse im Abgas mit $((VOC/NO_x^{Diesel}_{Kaltstart}) \approx 0,17 \pm 0,05 [s^{-1}/s^{-1}])$ mehr als eine Größenordnung

⁷³ Für die Berechnung der Reaktivität von NO_x sind die beiden folgenden Reaktionen

maßgeblich: $OH + NO \longrightarrow HONO$ mit $k_{OH}^{NO} = 9,94 \cdot 10^{-12}$ und

$OH + NO_2 \longrightarrow HNO_3$ mit $k_{OH}^{NO_2} = 1,2 \cdot 10^{-11}$.

Wegen des im Kaltstart in allen Fällen niedrigen NO_2 -Anteils wurde genähert: $k_{OH}^{NOx} \cong k_{OH}^{NO}$.

niedriger als bei den Benzinern. Die zugehörigen Standardabweichungen liegen mit 30 % vom Mittelwert deutlich niedriger.

In den Tabellen 16c und 16d sind zusätzlich die für warme Betriebsbedingungen ermittelten VOC/NO_x -Verhältnisse aufgelistet. Es ist darauf hinzuweisen, dass insbesondere die NO_x -Emissionen der Dieselfahrzeuge eine starke Abhängigkeit von der abgefragten Motorleistung besitzen. Unter Leerlaufbedingungen werden typischerweise 50 – 200 ppm an NO_x emittiert. Unter Volllastbedingungen steigt die NO_x -Emission eines Diesel-Pkw unter warmen Betriebsbedingungen bis auf 600 – 2500 ppm an [Bosch 2011]. Für die vergleichsweise deutlich niedrigeren NO_x -Emissionen in Tabelle 16d sind folgende Ursachen verantwortlich: Zum einen werden bei den Diesel-Pkw infolge der eingesetzten Abgas-Rückführung deutliche Reduktionen des NO_x -Ausstoßes erzielt. Zum anderen wurde die Höhe der NO_x -Emissionen von Dieseln unter warmen Betriebsbedingungen aus den Dynamometermessungen im NEFZ-Zyklus für eine konstante Geschwindigkeit von 60 km/h entnommen. Somit stellt dieser Wert einer unteren Grenze des NO_x -Ausstoßes von Dieseln unter warmen Betriebsbedingungen dar, wie er nur unter „flüssigen Verkehrsbedingungen“ in Städten erreicht werden kann.

Fahrzeug	Zyklus	NO ppm	NO_2 ppm	NO_x s^{-1}	VOC ppmC	VOC s^{-1}	$\frac{VOC}{NO_x} \left[\frac{s^{-1}}{s^{-1}} \right]$
Benziner 1	NEFZ	2,0	0,3	572	25	602	1,05
Benziner 2	NEFZ	70	0,7	17500	50	1205	0,07
Benziner 3	NEFZ	39	0,8	9870	60	1446	0,146
Benziner 4	NEFZ	7	0,5	1860	10	241	0,129
Benziner 5	NEFZ	27	1	6950	10	241	0,035
Benziner Mittelwert							$0,29 \pm 0,42$

Tabelle 16c: Abgas-Emissionsverhältnisse von VOC/NO_x aus Prüfstandsstudien für Benzin-Pkw (warme Betriebsbedingungen)

Fahrzeug	Zyklus	NO ppm	NO_2 ppm	NO_x s^{-1}	VOC ppmC	VOC s^{-1}	$\frac{VOC}{NO_x} \left[\frac{s^{-1}}{s^{-1}} \right]$
Diesel 1	NEFZ	41,0	34,	18600	2,2	158	0,0084
	FTP-75	89,0	74,	40424	0,2	14,4	0,00036
Diesel 2	NEFZ	89,5	103,	47840	1,1	79	0,0016
	FTP	70,5	150,4	54750	4,1	294	0,0054
Diesel Mittelwert							0,0040 \pm 0,0036

Tabelle 16d: Abgas-Emissionsverhältnisse von VOC/NO_x aus Prüfstandsstudien für Diesel-Pkw (warme Betriebsbedingungen)

Vergleicht man die Emissionsverhältnisse aus den Abgasmessungen (Tabelle 16a und Tabelle 16b) mit den Resultaten aktueller Immissionsstudien für anthropogen dominierte (Tabelle 16e) bzw. biogen dominierte Bedingungen (Tabelle 16f), so wird deutlich, dass die aus den Abgasmessungen ermittelten VOC/NO_x -Immissionsverhältnisse recht gut mit den für anthropogen dominierte Bedingungen ermittelten Verhältnissen übereinstimmen.

Tabelle 16e zeigt die Resultate einiger ausgewählter Immissionsstudien deutscher Ballungsgebiete. Zum Vergleich wird zusätzlich eine neuere Studie aus Mittelamerika (Mexiko City, [Wood et al. 2009]) herangezogen.

Anhand von Tabelle 16c ist ablesbar, dass unter Kaltstartbedingungen die Stickoxidemissionen der Diesel-Fahrzeuge und der Benziner im Rahmen eines Faktors zwei übereinstimmen. Allerdings unterscheiden sich die VOC/NO_x -Verhältnisse der Diesel mit $(VOC/NO_{x\text{Kaltstart}}^{\text{Diesel}}) \approx 0,17 [s^{-1}/s^{-1}]$ wegen ihres niedrigeren VOC -Ausstoßes von denen der Benziner $(VOC/NO_{x\text{Kaltstart}}^{\text{Benziner}} \approx 1,65 [s^{-1}/s^{-1}])$ um etwa eine Größenordnung, so dass ein signifikanter Diesel-Anteil im Kaltstart immer zu einer Absenkung des VOC/NO_x -Immissionsverhältnisses führt. Anders als die Stickoxidemissionen der Benziner bleiben die Stickoxidemissionen der Diesel-fahrzeuge unter warmen Betriebsbedingungen bei vergleichbar hohen Werten wie unter Kaltstartbedingungen. Da unter warmen Betriebsbedingungen die VOC/NO_x -Verhältnisse der Diesel infolge der um etwa eine Größenordnung abnehmenden VOC -Emissionen zusätzlich stark erniedrigt werden $(VOC/NO_{x\text{warm}}^{\text{Diesel}} = 0,004 [s^{-1}/s^{-1}])$,

bewirkt ein erheblicher Anteil von Dieselfahrzeugen unter warmen Betriebsbedingungen zu weiteren Absenkungen der VOC/NO_x -Verhältnisse.

Ausgewählte Immissionsstudien				
VOC s ⁻¹	NO, NO ₂ , NO _x ppb	NO _x s ⁻¹	VOC / NO _x s ⁻¹ /s ⁻¹	Quelle
13 – 20	NO = 5 NO ₂ = 40 NO _x = 45	13,2	1,5	Mexico City [Wood et al. 2009]
2 – 2,5	NO = 5 NO ₂ = 10 NO _x = 15	4,2	0,39	Lee-Bereich von Augsburg [Klemp et al 2002]
5,1	NO = 17,8 NO ₂ = 23,9 NO _x = 41,8	11,6	0,4	München-Innenstadt [Kern et al. 1998]
19,1	NO = 563 NO ₂ = 316 NO _x = 879	224	0,09	Rheinufertunnel Düsseldorf [Urban 2010]

Tabelle 16e: Gemessene VOC/NO_x -Immissionsverhältnisse für verkehrsdominierte Bedingungen⁷⁴

Die in Tabelle 16e aufgeführten Resultate verkehrsnaher Immissionsmessungen spannen nahezu den gesamten Bereich der aus den Abgasstudien ermittelten VOC/NO_x -Verhältnisse auf. Abhängig von der Zusammensetzung der Fahrzeugflotte und von den Betriebszuständen der Motoren werden sowohl VOC/NO_x -Verhältnisse nahe des Benzin-Kaltstart-Verhältnisses als auch wesentlich kleinere VOC/NO_x -Verhältnisse gefunden. Für eine genauere Analyse der hier aufgeführten Resultate ist daher die genauere Kenntnis von Fahrzeugflotten-Zusammensetzung und jeweiliger Kaltstartanteil unabdingbar.

In Tabelle 16f sind gemessene VOC/NO_x -Immissionsverhältnisse für biogen dominierte Bedingungen aufgelistet. Drei der fünf Studien stammen aus Meßkampagnen in tropischen Regenwäldern, eine Studie (ECHO-Kampagne 2003) beschreibt die Resultate von Untersuchungen in einem Jülicher Waldgebiet. Die fünfte Studie beschreibt die Resultate der Pearl River Delta Kampagne von 2006 in

⁷⁴ Für die hier gewählte Darstellung des VOC/NO_x -Verhältnisses in Reaktivitätseinheiten ist die genaue Kenntnis des VOC -Mixes notwendig. Zur Auflistung weiterer urbaner VOC/NO_x -Verhältnisse in Einheiten von [ppbC/ppbV], vgl. auch Tabelle 9.

Südchina. Es zeigt sich, dass auch anhand des VOC/NO_x -Verhältnisses [s^{-1}/s^{-1}] eine klare Unterscheidung zwischen anthropogen dominierten und biogen dominierten Messorten getroffen werden kann. Während für die städtisch dominierten VOC/NO_x -Verhältnisse Maximalwerte von $VOC/NO_x \approx 1$ [s^{-1}/s^{-1}] gefunden werden, sind für biogen dominierte tropische Gebiete VOC/NO_x -Verhältnisse in der Größenordnung von 100 – 1000 typisch (vgl. Tabelle 16f).

Ausgewählte Immissionsstudien				
VOC s^{-1}	NO_x ppb	NO_x s^{-1}	VOC/NO_x s^{-1}/s^{-1}	Quelle
18	$NO_2 = 0,03$ $NO = 0,013$ $NO_x = 0,043$	0,013	1400	GABRIEL-Kampagne, Guyana [Kubistin et al. 2010]
12	$NO_2 = 0,04$ $NO = 0,02$ $NO_x = 0,06$	0,018	670	Brasilien, Tropischer Regenwald [Lelieveld et al. 2008]
17	$NO_2 = 0,13$ $NO = 0,04$ $NO_x = 0,17$	0,05	330	Borneo, Regenwald [Hewitt et al. 2010]
11,1	$NO_2 = 0,86$ $NO = 0,05$ $NO_x = 0,91$	0,282	40	ECHO-Kampagne [Mittermaier und Klemp 2004]
20	$NO_2 = 2,3$ $NO = 0,1-0,2$ $NO_x = 2,5$	0,78	26	Pearl River Delta Experiment 2006 [Hofzumahaus et al. 2009]

Tabelle 16f: Gemessene VOC/NO_x -Immissionsverhältnisse für biogen dominierte Bedingungen

11.3 Zusammenfassung

- Es konnte gezeigt werden, dass sich Benzin- und Dieselfahrzeuge anhand ihrer Emissionsverhältnisse von VOC/CO eindeutig unterscheiden lassen. Da die Emissionsstärken beider Fahrzeugtypen in der Kaltstartphase um weit mehr als eine Größenordnung höher sind als unter warmen Betriebsbedingungen, werden die gemittelten Emissionsverhältnisse von VOC/CO für beide Antriebssysteme im innerstädtischen Bereich durch ihre jeweiligen Kaltstart-Emissionsverhältnisse dominiert (VOC/CO für Benzin $\overset{\text{Kaltstart}}{\approx} 2,5$ [s^{-1}/s^{-1}]; VOC/CO für Diesel $\overset{\text{Kaltstart}}{\approx} 10$ [s^{-1}/s^{-1}]).

-
- Die Mittelwertbildung der Immissionsverhältnisse von VOC/CO (vgl. Tabelle 16e) für verschiedene städtische Meßkampagnen liefern einen Wert von 2,6 [s^{-1}/s^{-1}]. Dieses Resultat deutet darauf hin, dass die Kaltstartemissionen der Benzin- die anthropogenen Emissionen von VOC und CO dominieren. Überdies zeigt sich anhand des Vergleiches von Benzin- und Diesel-Kaltstart-Emissionswerten (vgl. Tabelle 15a und 15b), dass der Anteil von Dieselfahrzeugen im Kaltstart nicht wesentlich verschieden von dem der Benzin- ist, da ansonsten das gemessene Immissionsverhältnis von VOC/CO deutlich höher liegen müsste.
 - Im Falle der VOC/NO_x -Emissionsverhältnisse werden bei den Benzinern im Kaltstart mittlere Verhältnisse von 1,6 [s^{-1}/s^{-1}] beobachtet, während bei Dieseln im Kaltstart die entsprechenden Verhältnisse bei 0,17 [s^{-1}/s^{-1}] liegen.
 - Für warme Betriebsbedingungen unterscheiden sich die entsprechenden Emissionsverhältnisse ganz wesentlich: Während im Falle der Benzin-fahrzeuge unter warmen Betriebsbedingungen sowohl VOC als auch NO_x wirksam durch den 3-Wege-Kat reduziert werden, beobachtet man bei den Dieselfahrzeugen im warmen Betriebszustand lediglich eine Reduktion der VOC . Somit beobachtet man unter warmen Betriebsbedingungen bei Benzin-fahrzeugen lediglich eine moderate Absenkung in den VOC/NO_x -Verhältnissen auf etwa 0,3 [s^{-1}/s^{-1}]. Bei den Dieseln hingegen führt die unter warmen Betriebsbedingungen fehlende NO_x -Reduktion zu einer starken Absenkung der zugehörigen VOC/NO_x -Verhältnisse auf einen Wert von 0,004 [s^{-1}/s^{-1}] (vgl. Tabellen 16a - d).
 - In Innenstadtbereichen wird das mittlere städtische Immissionsverhältnis von VOC/NO_x wesentlich durch den hohen Anteil der Dieselfahrzeuge am NO_x bestimmt: Mit zunehmendem Anteil der Dieselfahrzeuge an der Fahrzeugflotte sinkt das mittlere Immissionsverhältnis von VOC/NO_x immer weiter ab (vgl. Tabelle 16e). Dieser Umstand spiegelt sich auch im gefundenen VOC/NO_x -Verhältnis des Düsseldorfer Rheinfahrtunnels wider, wo ein mittleres VOC/NO_x -Verhältnis von 0,09 gefunden wurde.
 - Sowohl für die VOC/CO - als auch für die VOC/NO_x -Verhältnisse lassen sich biogen dominierte Bedingungen von anthropogen dominierten Bedingungen eindeutig unterscheiden.

12 Bestimmung der Beiträge von Benzin- und Dieselfahrzeugen für ein aktuelles städtisches Immissionsszenario (Bezugsjahr 2008/2009)

Am Forschungszentrum Jülich wurde in den letzten Jahren ein „Mobiles Messlabor“ mit hochauflösender Gasphasen- und Partikelphasenanalytik ausgerüstet. Damit wurde im Rahmen einer Dissertation [Urban 2010] unter anderem Untersuchungen zur Gas- und Partikelphase in der Stadt Düsseldorf durchgeführt.

Im Folgenden sollen einige Ergebnisse der Gasphasenmessungen aus dieser Dissertation referiert werden. Die Resultate eignen sich in besonderer Weise für den Abgleich der aufgelisteten Prüfstandsresultate durch aktuelle Verkehrsimmissionsuntersuchungen. Überdies lässt sich die Eignung der ursprünglich für das MOBINET-Projekt für verschiedene Betriebsbedingungen und Antriebskonzepte ermittelten Emissionsmuster als Eingangsgrößen für aktuelle Studien belegen. Aus dem von Frau Urban gewonnenen umfangreichen Datensatz wurden von uns Tunnelstudien ausgewählt, die bei Durchfahrt des Düsseldorfer Rheinfertunnels gewonnen wurden weil für diesen Datensatz die ungestörte Messung der Emissionen des Verkehrs garantiert ist.

Es ist mit hoher Güte möglich, die gegenwärtige *VOC*-Zusammensetzung des Strassenverkehrs (gemessen im Rheinfertunnel Ende 2008) durch geeignete Superposition der gewonnenen Emissionsmuster darzustellen (vgl. Abschnitt 12.1). Abbildung 143 aus [Urban 2010] zeigt den Verlauf einer typischen Messfahrt durch Düsseldorf mit dem Rheinfertunnel als Teil der Route. Der Rheinfertunnel ist ein vierspurig geführter Strassentunnel mit zwei getrennten Tunnelröhren, welcher etwa von 55.000 Autos täglich durchfahren wird. Die Gesamtlänge des Tunnels beträgt etwa 1.900 m. Als maximale Geschwindigkeit im Tunnel sind 70 km/h zugelassen, allerdings liegt die Geschwindigkeit tagsüber wegen des hohen Verkehrsaufkommens deutlich niedriger.

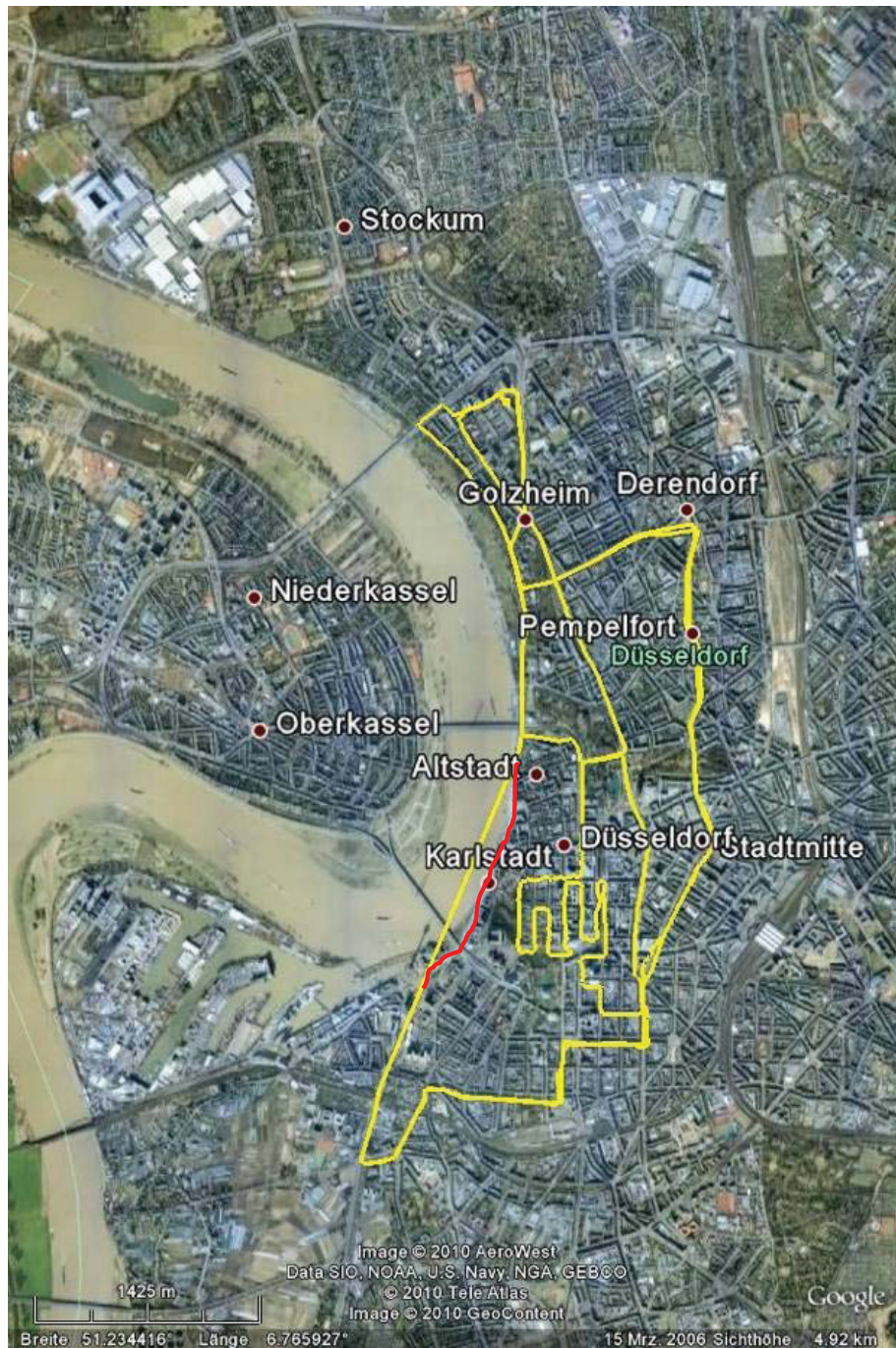


Abbildung 143: Typische Route des mobilen Messlabors in Düsseldorf (aus [Urban 2010]). Der Bereich des Düsseldorfer Rheinufertunnels (Länge ca. 2 km) als Teil einer Messfahrt durch Düsseldorf ist rot gekennzeichnet.



Abbildung 144: Mobiles Messlabor des Forschungszentrums Jülich. Basis: Mercedes VITO, Diesel mit Partikelfilter. Maximale Messzeit: > 4 Stunden. Messtechnische Ausrüstung: vgl. Tabelle 17; erforderliche elektrische Leistung: 2,4 kW.

Abbildung 144 zeigt ein Photo des verwendeten Mobilen Messlabors aus dem Jahre 2011. Es ist geplant, die hier referierten Untersuchungen in einem zeitlichen Abstand von einigen Jahren am gleichen Messort mit einer erweiteren Analytik zu wiederholen (Spektroskopischer Nachweis von NO_2 und NH_3 mittels Cavity-ringdown-Verfahren bzw. Tunable Diode Laser Absorption und verbesserter Nachweis ultrafeiner Partikel mittels SMPS). Eine weitere Dissertation zur Bearbeitung dieser Thematik ist angelaufen [Ehlers, in Vorbereitung, vorauss. 2012].

Tabelle 17 listet die im mobilen Messlabor installierte Gasphasen- und Partikelphasenanalytik auf. Bis auf die eingesetzten PM_x -Sammler ($x = 2,5 \mu m$ und $10 \mu m$) verfügen alle weiteren eingesetzten Messsysteme über eine Zeitauflösung von besser als 10 s. Die momentane Position des Messlabors wird mit einer Zeitauflösung von 0,5 s mittels GPS bestimmt. Zusätzlich stehen in den Laboren des Forschungszentrums Jülich weitere Analyseverfahren zur Bestimmung der EC/OC-Anteile [Wang 2010] sowie ein Verfahren zur Signaturanalyse zur Herkunftsbestimmung der gesammelten Partikelproben [Janson et al. 2008] zur Verfügung.

Messgröße	Messgerät / Nachweisverfahren	Zeitauflösung
Partikelanzahl N (d= 30 nm – 10 µm)	ELPI (Electrical low pressure impactor)	10 s
PM _x (x= 2,5 µm, 10 µm)	PM _x – Sammler	15 min
NO, NO ₂ , O ₃	CLD 770 (Chemolumineszenz-Nachweis)	5 s
CO	CO-Detektor (UV Resonanz-Fluoreszenz)	1 s
VOC	Sammlung in Silcosteel-Behältern Gesamt-VOC-Messung (Mikro-FID-100)	Diskontinuierliche Probennahme: 30 s 1 s
Relative Feuchte und Temperatur	HMT 330 (Feuchte- und Temperaturmessung)	1 s
Windrichtung und Windgeschwindigkeit	WMT 50 (Ultraschall-Windsensor)	1 s

Tabelle 17: Ausrüstung des Mobilen Meßlabors mit zeitlich hochauflösender Gasphasen- und Partikelphasenmesstechnik [Urban 2010].

Abbildung 145 zeigt den zeitlichen Verlauf von NO , NO_2 , Gesamt-Kohlenwasserstoffen (TOC), CO , Partikeln (30 nm – 170 nm) und Ozon bei Durchfahrt durch den Düsseldorfer Rheinufertunnel während der Mittagszeit. Aus der Aufenthaltsdauer von 5 min und der Tunnellänge von etwa 1900 m ergibt sich eine durchschnittliche Geschwindigkeit von etwa 30 km/h. Da für jede Fahrtrichtung eine separate Tunnelröhre existiert, zeigen alle gemessenen Konzentrationsprofile einen ähnlichen Verlauf mit Maxima an der Ausfahrt der Tunnelröhre. Die durch die Titration mit NO unter Bildung von NO_2 im Tunnel abnehmende Ozonkonzentration zeigt einen gegenläufigen Verlauf. Wegen der hohen Direktmissionen NO und NO_2 beeinflusst das auf diesem Wege gebildete NO_2 die NO_2 -Bilanz nur unwesentlich.

Die höchste zeitliche Auflösung mit einer Sekunde (vgl. Tabelle 17) liegt für CO und Gesamt-Kohlenwasserstoffe (TOC) vor. Dies wird deutlich an dem Auftreten von scharfen „Peaks“, welche die ansteigenden Konzentrationsprofile beider Größen

überlagern. Diese Peaks entstehen durch auf der Parallelspur mit geringer Differenzgeschwindigkeit passierende Fahrzeuge, deren Abgasschleppe den Ansaugpunkt trifft. Ein Vergleich der Flächenintegrale der Konzentrationen zwischen denen der „Peaks“ und den Einhüllenden der ansteigenden Konzentrationsprofile macht deutlich, dass die Fläche der Peaks im niedrigen einstelligen Prozentbereich angesiedelt ist. Im Falle von NO , NO_2 und Partikeln ist die zeitliche Auflösung etwa einen Faktor fünf geringer.

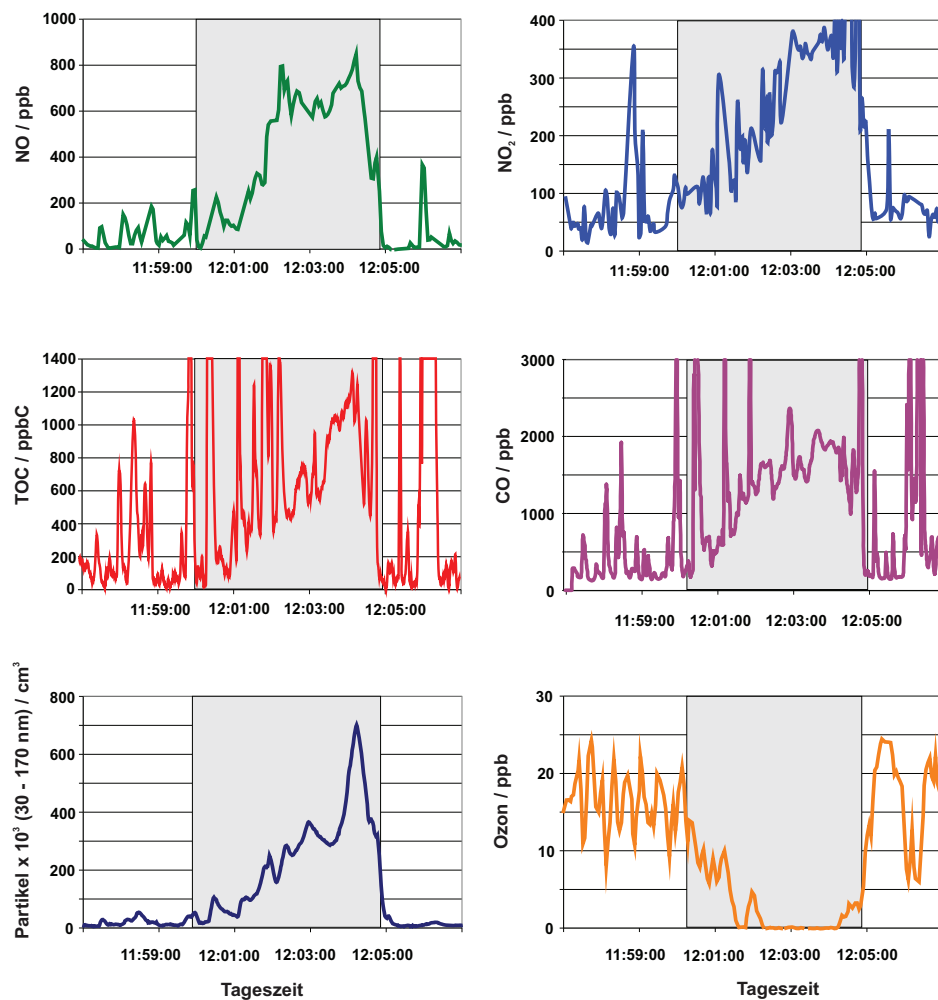


Abbildung 145: Zeitlicher Verlauf von NO , NO_2 , Gesamt-Kohlenwasserstoffen (TOC), CO , Partikeln (30 nm – 170 nm) und Ozon bei Durchfahrt durch den Düsseldorfer Rheinfertunnel.

12.1 Bestimmung der VOC-Beiträge durch CMB-Analyse

Ziel der Betrachtungen ist es, aus den im Rheinufertunnel gemessenen Konzentrationsprofilen (vgl. Abbildung 145) mittels der gemessenen Prüfstandsresultate (Tabellen 15 und 16) die Beiträge verschiedener Antriebskonzepte (ottomotor / Dieselmotor) und verschiedener Betriebszustände (kaltstart / Warmlaufphase) zu extrahieren. Die Unterscheidung wird mittels CMB-Analyse (Chemical Mass Balance) vorgenommen [Fujita et al. 1995, Watson et al. 2001]. Unter Annahme der Massenerhaltung und bei hinreichender Unterscheidung der einzelnen Quellzusammensetzungen erlaubt die CMB-Methode die Bestimmung der Anteile der verschiedenen Quellgruppen an einem gemessenen Kohlenwasserstoff-Mix. Der Einsatz dieser Methode erfordert die Kenntnis der spezifischen Kohlenwasserstoffzusammensetzungen aller relevanten Quellgruppen mit möglichst hoher stofflicher Auflösung und in bekannter Datenqualität (d.h. im Idealfall die Vermessung aller Quellzusammensetzungen mit dem gleichen GC-System). Als Eingangsdaten für die CMB-Analyse dienen zum einen sogenannte Quellmuster für die unterschiedlichen Quelltypen und zum anderen die VOC – Massenkonzentrationen am Rezeptorort (Messort).

Die CMB-Methode⁷⁵ verwendet die effektive varianzgewichtete Lösung für das kleinste Fehlerquadrat an und liefert auf diese Weise die Anteile aller Quelltypen und deren Unsicherheiten an der gemessenen Massenkonzentrationen.

Für die Anwendbarkeit der CMB-Analysemethode müssen in guter Näherung folgende Voraussetzungen erfüllt sein:

- Alle signifikanten Quellen sind identifiziert und in ihren Emissionszusammensetzungen charakterisiert,
- die chemische Umsetzung zwischen Quellort und Messort kann vernachlässigt werden,
- die Quellprofile sind untereinander linear unabhängig,
- die Messunsicherheiten sind zufällig, unkorreliert und normalverteilt.

⁷⁵ Das von [Urban 2010] verwendete CMB-Modell 8.2 beruht auf der Lösung eines linearen Gleichungssystems, bei dem die Rezeptorkonzentrationen als Summe der Produkte von Quellprofilkomponenten und Quellanteilen ausgedrückt werden. Grundlage der CMB-Analyse ist die Kenntnis von Quellprofilkomponenten Q_k und der Rezeptorkomponenten R_i (gemessenen Konzentrationen) und deren Unsicherheiten. Die Gesamtmassenkonzentration einer einzelnen Komponente i , R_i lässt sich als Summe der Anteile der Einzelquellen Q_k ausdrücken, wobei m_{ik} den Anteil der Quellkomponente Q_k an der Rezeptorkomponente R_i beschreibt:

$$R_i = \sum_{k=1}^K m_{ik} \cdot Q_k, \quad i = 1, 2, \dots, I$$

In der Praxis sind kleinere Abweichungen von den obengenannten Forderungen möglich. Die Güte der CMB-Analyse ist beurteilbar anhand des gefundenen Korrelationskoeffizienten R^2 und an der Wiederfindungsrate der am Rezeptorort gemessenen *VOC*-Masse als Summe der berechneten Beiträge der Quellprofile. Als Quellprofile wurden von Urban die im Rahmen des „MOBINET“-Projekts ermittelten *VOC*-Mixe verwendet. Aus den On-board- und den Prüfstands-Messungen wurden *VOC*-Profile für die Kategorien „Benziner im Kaltstart“, „Benziner unter warmen Betriebsbedingungen“, „Diesel im Kaltstart“, „Diesel unter warmen Betriebsbedingungen“ erstellt. Zusätzlich wurde durch Head-space-Untersuchungen verschiedener Benzin-Sorten die *VOC*-Zusammensetzung der Dampfphase bestimmt und über ein mittleres *VOC*-Profil „Benzin Verdampfung“ für die ablaufenden Verdampfungsprozessen ermittelt. Abbildung 146 zeigt die Resultate der CMB-Analyse der Messung vom 18.09.2008. Die im Tunnel gemessene Rezeptor-*VOC*-Konzentration betrug $165 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Die Linearkombination der Quellprofile aus „Benziner Kaltstart“, „Diesel Kaltstart“ und „Benziner unter warmen Betriebsbedingungen“ liefert eine sehr gute Massewiederfindungsrate von 96 % der Rezeptor-*VOC*-Konzentration. Merkliche Anteile für die Quellprofile „Benzin Verdampfung“ und „Diesel unter warmen Betriebsbedingungen“ sind nicht anpassbar.

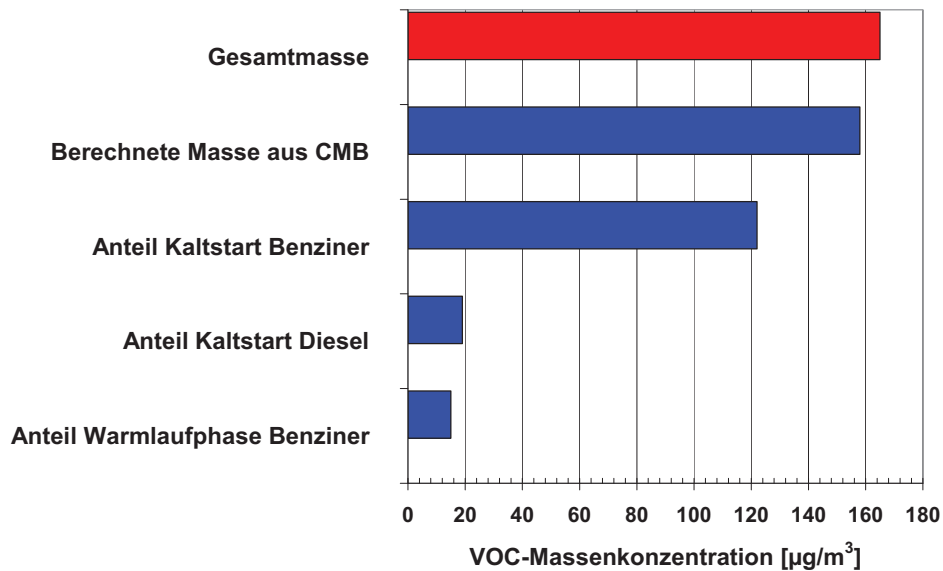


Abbildung 146: Resultate der CMB-Analyse der Rezeptor-*VOC*-Messung im Düsseldorfer Innenstadt-Tunnel (18.09.2008). Rezeptor-*VOC*-Masse: $165 \mu\text{g}/\text{m}^3$, Massewiederfindungsrate: 96 %. Anteile: Kaltstart Benziner: 77 %; Kaltstart Diesel: 11 %; Warmlaufphase Benziner: 8 %. Für die Quellprofile „Benzin Verdampfung“ und „Diesel unter warmen Betriebsbedingungen“ wurden keine signifikanten Beiträge gefunden.

Resümee

- Es konnte gezeigt werden, dass die Rahmen des MOBINET-Projektes ermittelten *VOC*-Quell-Profile geeignet sind, die Anteilsverteilungen eines aktuellen *VOC*-Rezeptor-Profils des Straßenverkehrs aus dem Düsseldorfer Innentunnel zu beschreiben.
- Auch bei aktuellen innerstädtischen verkehrsinduzierten *VOC*-Emissionen besitzen die Kaltstartemissionen der Benzinern den bei weitem höchsten Beitrag. Alle technischen Maßnahmen, die zur schnelleren Einsatzbereitschaft des Katalysators bei Benzinern beitragen, können somit auch gegenwärtig nachhaltige Reduktionen innerstädtischer *VOC*-Konzentrationen bewirken.
- Die für die innerstädtische Verkehrszusammensetzung des Jahres 2008 gefundene Anteilsverteilung für die vom Straßenverkehr emittierten *VOCs* ist in Übereinstimmung mit den Resultaten aus den Prüfstandsstudien. Unter Kaltstartbedingungen enthält der *VOC*-Mix von Benzinern im Mittel etwa einen Faktor 50 höhere Reaktivität als der von Dieseln oder Benzinern unter warmen Betriebsbedingungen (vgl. Tabellen 16 und 17). Wenngleich die hier verwendete massenbezogene Vergleichsbasis den Faktor zwischen Kaltstart-Emissionen etwa um den Faktor zwei verringert (vgl. Tabelle 14), so liefert bereits ein Anteil von 10 – 20 % an Benzinern unter Kaltstartbedingungen die hier vorgefundenen Anteilsverteilungen.
- Der Beitrag der Treibstoff-Verdampfung zu den gegenwärtigen innerstädtischen *VOC*-Konzentrationen im Düsseldorfer Innentunnel ist gering.

12.2 Kalkulation des NO/NO₂-Verhältnisses aus Tunnelmessungen

In Kapitel 10.1.4 wurde aus statistischen Angaben Abschätzungen für das aus dem Straßenverkehr resultierende *NO/NO₂*-Verhältnis vorgenommen. Für das Bezugsjahr 1990 wurde ein *NO/NO₂*-Verhältnis von 15 ermittelt. Bis zum Jahre 2007 sinkt das kalkulierte *NO/NO₂*-Verhältnis bis auf etwa 4 ab. Mittels der Ende 2008 durchgeführten Tunneluntersuchungen konnte eine messungsbasierte Überprüfung des aktuellen verkehrsverursachten *NO/NO₂*-Verhältnisses durchgeführt werden.

Aus den zeitgleich gemessenen Wertepaaren der im Tunnel (vgl. Abbildung 145, Zeitauflösung ca. 5 s, vgl. Tabelle 17) gemessenen *NO*- und *NO₂*-Immissionskonzentrationen ergibt sich ein mittleres *NO/NO₂*-Verhältnis von 1,76. Aus der

Streuung der gemessenen Daten ergibt sich eine zugehörige $1-\sigma$ -Standardabweichung von $\pm 7\%$. Die Bestimmung dieses Verhältnisses anhand Tunnelmessungen ist aus verschiedenen Gründen als besonders zuverlässig zu betrachten: Zum einen basiert das ermittelte Verhältnis infolge der hohen Verkehrsdichte im Rheinfurttunnel auf einer Vielzahl von Einzelemissionen, welche ausschließlich durch den Verursacher Verkehr erzeugt wurden, zum anderen sind die im Tunnel gemessenen NO - und NO_2 -Immissionskonzentrationen unbeeinflusst durch luftchemische Umwandlungsprozesse. Überdies liegen die im Tunnel gemessenen NO - und NO_2 -Immissionskonzentrationen deutlich höher als die städtischen Hintergrund-Immissionswerte, so dass der hieraus resultierende Einfluß dieser Werte auf die im Tunnel gemessenen Immissionskonzentrationen in guter Näherung vernachlässigbar ist.

Es ist bemerkenswert, dass sich der bei verkehrsnahen Immissionsmessungen beobachtete Trend absinkender NO/NO_2 -Verhältnisse auch in den aktuellen Tunnelmessungen fortsetzt. Dieses Resultat deutet darauf hin, dass Dieselfahrzeuge einen wachsenden Anteil an den verkehrsbedingten NO_x -Emissionen (und insbesondere an den verkehrsbedingten NO_2 -Emissionen) besitzen.

12.3 Bestimmung der Anteile an Benzin- und Dieselfahrzeugen im Rheinfurttunnel aus den Emissionsmessungen

Die Prüfstandsresultate (vgl. Tabellen 15 und 16) und die für den Düsseldorfer Rheinfurttunnel gefundenen Resultate für Stickoxid- und VOC -Emissionsanteile erlauben die Bestimmung der Anteile von Benzin- und Dieselfahrzeugen (zur eingeschränkten Übertragbarkeit von Resultaten aus Prüfstandsmessungen auf reale Fahrbedingungen vgl. Kapitel 4 und 5). In [Urban 2010] wurde gezeigt, dass im Tunnel die Kaltstart- VOC -Emissionen von Benzfahrzeugen einen Anteil von $(77 \pm 10)\%$ an der Gesamtmasse aller emittierten VOC besitzen. Die NO_x -Bilanz ergibt für den Tunnel ein mittleres NO/NO_2 -Verhältnis von $(1,76 \pm 0,12)$ [ppb/ppb] bzw. in Masseneinheiten angegeben: $(NO/NO_2)^{Massen} = (1,14 \pm 0,08)$ [g/g]. Die simultane Optimierung der beiden Ausdrücke für $R(VOC)$ und $R(NO_x)$ liefert mit

α : relativer Anteil der Benziner im Kaltstart (BzK)

β : relativer Anteil der Diesel im Kaltstart (DiK)

χ : relativer Anteil der Benziner unter warmen Betriebsbedingungen (BzW)

δ : relativer Anteil der Diesel unter warmen Betriebsbedingungen (DiW)

und den aus Tabelle 15 und 16 ermittelten mittleren Emissionen (in Masseneinheiten) für *VOC* und Stickoxide unter Gültigkeit der Randbedingung

$$\alpha + \beta + \chi + \delta = 1$$

für die *VOC* :

$$\alpha \cdot BzK(VOC) + \beta \cdot DiK(VOC) + \chi \cdot BzW(VOC) + \delta \cdot DiW(VOC) = GES(VOC)$$

mit

$$R(VOC) = \frac{\alpha \cdot BzK(VOC)}{0,77 \cdot GES(VOC)} .$$

Für die Stickoxide gilt

$$\alpha \cdot BzK(NO) + \beta \cdot DiK(NO) + \chi \cdot BzW(NO) + \delta \cdot DiW(NO) = GES(NO)$$

und

$$\delta \cdot DiW(NO_2) = GES(NO_2) \text{ }^{76}$$

mit

$$R(NO_x) = \frac{1}{1,14} \cdot \left(\frac{GES(NO)}{GES(NO_2)} \right)$$

Simultane Minimierung des Ausdrucks

$$|R(VOC) - 1| + |R(NO_x) - 1| = MIN$$

liefert⁷⁷:

⁷⁶ Die in Tabelle 16 c für Benzin-Pkw (warme Betriebsbedingungen) gemessenen NO_2 -Emissionen wurden wegen ihrer niedrigen Anteile gegenüber denen der Dieselfahrzeuge (Tabelle 16 d, warme Betriebsbedingungen) vernachlässigt. In dieser ersten Analyse wurde davon abgesehen, eine separate Betrachtung des NO_2 -Anteils von Diesel-Lkw durchzuführen. Untersuchungen dieser Art mit dem Mobilien Messlabor unter Einschluß von Verkehrsschleifenzählungen sind zurzeit Gegenstand laufender Messungen und Analysen.

⁷⁷ Die zugehörigen Fehler wurden mittels Varianzanalyse aus den Fehlerspannbreiten des im Tunnel gemessenen NO / NO_2 -Verhältnisses und denen der CMB-Analyse bestimmt.

Anteil der Benziner im Kaltstart (<i>BzK</i>)	$\alpha : (5,0 \pm 3,1) \%$
Anteil der Diesel im Kaltstart (<i>DiK</i>)	$\beta : (6,8 \pm 2,2) \%$
Anteil der Benziner unter warmen Betriebsbedingungen (<i>BzW</i>)	$\chi : (46,2 \pm 9,2) \%$
Anteil der Diesel unter warmen Betriebsbedingungen (<i>DiW</i>)	$\delta : (42,2 \pm 7,1) \%$

Es ist bemerkenswert, dass der aus diesen Berechnungen ermittelte Anteil an Dieselfahrzeugen deutlich höher liegt als der aktuelle Anteil von Diesel-Pkw an der Flotte von 2008 von 23 % für 2008 (Benzin-Pkw: 67 %, Lkw-Anteil: 10 %) [Statistisches Bundesamt 2010]. Eine Ursache für die hier auftretende tendenzielle Überschätzung des Dieselanteils an der Pkw-Fahrzeugflotte dürfte in dem Umstand begründet sein, dass Diesel-Lkw ebenfalls merkliche NO_2 -Emissionsanteile in der Größenordnung von $NO_2 / NO \approx 10 \%$ [g/g] besitzen [Jimenez et al. 2000].

Die hier durchgeführte Analyse bedarf einiger einschränkender Bemerkungen:

- Für die Berechnung der Diesel- und Benziner-Anteile aus den Immissionsuntersuchungen im Rheinfurttunnel wurden die gemittelten Resultate der Prüfstandsmessungen verwendet, die im Rahmen des MOBINET-Projektes durchgeführten wurden. Die gemessenen Abgas-Emissionen (sowie die der emittierten NO / NO_2 -Verhältnisse) stammen daher ausschließlich aus der Messung von EURO-3- und EURO-4-Fahrzeugen (vgl. Tabelle 6). Auf die grundsätzliche Problematik der Übertragbarkeit von Prüfstandsergebnissen auf reale Fahrbedingungen wurde hingewiesen (vgl. Kapitel 4 und Kapitel 5). Es kann allerdings erwartet werden, dass das Emissionsverhalten für das gleichförmige Geschwindigkeitsprofil im Tunnel durch entsprechend ausgewählte Phasen der Prüfstandsmessungen deutlich besser abgebildet wird als das weitaus komplexere innerstädtische Fahrverhalten.
- Die Beschränkung auf Fahrzeuge der EURO-3- und EURO-4-Abgasklassen bedeutet keine wesentliche Einschränkung, zumal zum Zeitpunkt der Messungen im September 2008 der weit überwiegende Anteil aller Diesel-Pkw in diese Kategorie fällt (EURO-3-Einführung: Januar 2000). Der Vergleich mit den Resultaten des HBEFA 3.1 macht zudem deutlich, dass auf dem Pkw-Sektor die EURO-3- und EURO-4-Dieselfahrzeuge mit etwa 40 % NO_2 am NO_x den bei weitem höchsten NO_2 -Anteil besitzen.
- Es ist darauf hinzuweisen, dass sich anhand der Resultate von Tunnelstudien wegen ihrer eingeschränkten Vielfalt an unterschiedlichen Fahrsituationen keine umfassende Evaluierung von prüfstandsbasierten Fahrzeug-Emissionsfunktionen durchführen lässt. Insofern ist die Methode der on-board-basierten

Charakterisierung der Abgasemissionen im realen Straßenverkehr ohne Alternative. Diese Sichtweise setzt sich auch in wachsendem Ausmaß bei den zuständigen Landes- und Bundesbehörden durch (vgl. z. B. „Untersuchung des Emissionsverhaltens von drei Dieselfahrzeugen mit DPF durch on-board-Messungen im realen Stuttgarter Straßenverkehr“, [Scholz et al. 2011]). Das Konzept der on-board Abgasmessung im realen Straßenverkehr wird in letzter Zeit auch im Joint Research Centre der Europäischen Union in Ispra vorangetrieben [Weiss et al. 2011].

12.4 Kalkulation der Beiträge von Benzin- und Dieselfahrzeugen an der im Rheinfurttunnel gemessenen NO_x -Konzentration

Die ermittelten Anteile von Benzin- und Dieselfahrzeugen erlauben nunmehr die Berechnung der jeweiligen Beiträge zu den im Tunnel gemessenen NO_x -Emissionen (vgl. Abbildung 147). Zu diesem Zweck wurden die in Kapitel 12.1 ermittelten Beiträge mit den in Tabelle 15 und 16 aufgelisteten und in Masseinheiten umgerechneten Stickoxidemissionen verknüpft und die jeweiligen prozentualen Anteilsverteilungen ermittelt.

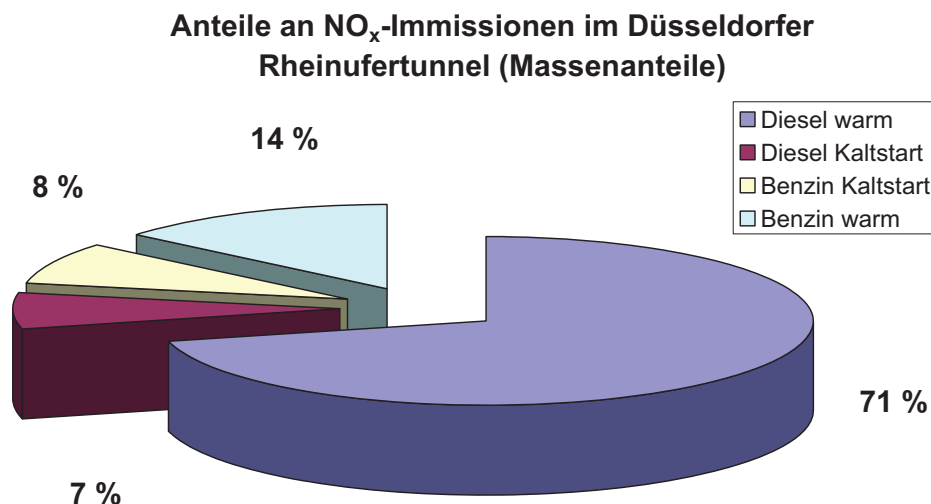


Abb: 147: Beiträge der Benzin- und Dieselfahrzeuge an den gemessenen NO_x -Immissionen im Düsseldorfer Rheinfurttunnel.

Die Fehler für die in Abbildung 147 angegebenen Anteile an den NO_x -Immissionen im Rheinfurttunnel ergeben sich gemäß Fehlerfortpflanzung aus den Resultaten der Varianzanalyse (vgl. dazu Fußnote 77) und den Streuungen der Prüfstandsmessungen. Somit ergibt sich für die Massenanteile am NO_x -Ausstoß⁷⁸:

Anteil Diesel warm	(71 ± 19) %
Anteil Diesel Kaltstart	(7 ± 2,3) %
Anteil Benziner Kaltstart	(8 ± 8) %
Anteil Benziner warm	(14 ± 10) %

12.5 Zusammenfassung

- Unter Zuhilfenahme der VOC - und NO_x -Emissionsbestimmungen wurde berechnet, dass Benzin- und Dieselfahrzeuge zu jeweils etwa 50 % am Verkehrsaufkommen im Düsseldorfer Rheinfurttunnel beteiligt sind (Bezugsjahr 2008). Obwohl die Benziner im Kaltstart mehr als 70 % der gemessenen VOC -Emissionen verursachen, liegt der Anteil der Benzinfahrzeuge im Kaltstart bei nur 5 %. Für die Dieselfahrzeuge liegt der Kaltstartanteil mit ca. 7 % etwas höher.
- Betriebswarme Benziner (Anteil: 46 %) leisten nur einen kleinen Beitrag zum NO_x -Budget (15 %) und mit 8 % sogar noch weniger zum VOC -Budget.
- Betriebswarme Dieselfahrzeuge (Anteil: 42 %) tragen mit über 70 % zum gesamten NO_x -Budget bei. Ihr Beitrag zum VOC -Budget ist hingegen vernachlässigbar.
- Die beobachteten niedrigen VOC -Emissionen im innerstädtischen Bereich machen deutlich, dass ca. 90 % der gemessenen Flotte mit funktionierenden Katalysatoren bestückt sind.
- Es zeigt sich, dass das hier vorgeführte Auswerteverfahren einer Tunnelstudie im Zusammenhang mit on-board Immissionsmessungen eine effiziente Form zur Überprüfung von Emissionsfaktoren für aktuelle Flottenzusammensetzungen darstellt. Allerdings beschränkt sich diese Form der Evaluation wegen des im Allgemeinen sehr homogenen Verkehrsflusses im Tunnel auf eine sehr eingeschränkte Vielfalt von Fahrsituationen.

⁷⁸ Es fällt auf, dass die Fehler bei den NO_x -Anteilsverteilungen für die Benziner deutlich höher liegen als für die Dieselfahrzeuge. Dies liegt hauptsächlich daran, dass im Falle der Benziner die Streubreite der NO_x -Emissionen beträchtlich größer ist als für die Dieselfahrzeuge und daher die ermittelten relativen Fehler für die Anteile der Benziner gegenüber denen der Diesel stark ansteigen lassen.

13 Resümee

Ziel dieser Arbeit war die zusammenfassende Einordnung relevanter Verkehrsemissionen. Zunächst wurden Methoden der Messung von Verkehrsemissionen onboard und am Rollenprüfstand dargestellt und bewertet (Kapitel 2 - 4). Es wurde gezeigt, wie bei einem Pkw mit modernster Abgasreinigungstechnik durch die Erstellung von Emissionsbasisfunktionen die Emissionen parametrisiert werden können. Sie erlauben die Berechnung der momentanen Emissionen für vorgegebene Geschwindigkeits- und Beschleunigungsbedingungen. Auf diese Weise ist es möglich, Modelle zur Verkehrsablaufsimulation auf der Mikroebene mit Emissionsmodulen auszustatten, um die Auswirkungen von Verkehrsregulierungsmaßnahmen anhand des jeweiligen Emissionsausstoßes (vor / nach Einführung der Maßnahme) der verkehrsbedingten Schadstoffe zu bewerten (Kapitel 5).

Für eine Reihe von Fahrzeugen mit moderner Abgastechnik wurden die Resultate von Prüfstandsmessungen reglementierter und nicht reglementierter Abgaskomponenten dargestellt. Dabei ist auch die Charakterisierung nicht reglementierter Abgaskomponenten von besonderem Interesse, da neue Motorkonzepte und neue Ansätze zur Abgasreduzierung häufig unerwartete Auswirkungen auf die Palette der Abgaskomponenten besitzen. Beispiele sind der erhöhte NO_2 -Ausstoß bei Dieselfahrzeugen mit Oxidationskatalysator, die Emission von Lachgas durch Benzin-Direkteinspritzer und die Emission von Ammoniak durch den Einsatz von SCR-Katalysatoren (Kapitel 6 und 7).

Auf die Verbindungen sommerlicher Photooxidantienbildung und ihren Zusammenhang mit zunehmender Massenmotorisierung wird hingewiesen. Als luftchemische Bewertungsmaßstäbe sind allerdings nicht (allein) die Emissionsmengen entscheidend. Vielmehr sind ebenso die Fähigkeiten der organischen Substanzen ins Kalkül zu ziehen, in unterschiedlicher Geschwindigkeit mit atmosphärischen Oxidationsmitteln (OH -Radikale, Ozon) zu reagieren. Die Nützlichkeit des Bewertungsmaßstabes Reaktivität wird denen anderer etablierter Bewertungsmaßstäbe (MIR-Skala, POCP-Skala) gegenübergestellt. Der Einfluss differenzierter Kohlenwasserstoffmische und weiterer wichtiger Größen auf die Ozonbildung wurde mit einem detaillierten Boxmodell (Master Chemical Mechanism Vers. 3) untersucht (Kapitel 8 und 9). Es wird demonstriert, dass die Isoplethendarstellung der Ozonproduktion als Funktion von Reaktivität und der NO -Konzentration sich invariant gegenüber der Zusammensetzung des VOC-Mixes erweist. Die Aussagekraft der Resultate wurde anhand von Vergleichen mit Feldexperimenten überprüft.

Es wurde gezeigt, dass die langjährigen Trends der Immissionskonzentrationen aller drei reglementierten Schadstoffgruppen VOC , NO_x und CO abfallende Tendenzen aufweisen. Im Gegensatz dazu sind die Konzentrationen in Ballungsgebieten für den gesundheitlich besonders kritisch zu beurteilenden Schadstoff NO_2 in jüngster Zeit deutlich ansteigend (Kapitel 10).

Im Kapitel 11 wird gezeigt, dass sich die VOC/CO - und VOC/NO_x -Verhältnisse aus den Abgas-Emissionsmessungen in vielen Fällen denen innerstädtischer Immissionsverhältnisse nahekomen. Somit ist erkennbar, dass innerstädtische Immissionsverhältnisse nach wie vor durch Emissionen des Verkehrs geprägt sind.

Im Kapitel 12 wurden für ein aktuelles Immissionsszenario in einem Tunnel die Beiträge der verschiedenen Antriebskonzepte (Benziner und Diesel, jeweils Kaltstartbedingungen und warme Betriebsbedingungen) anhand der gemessenen Emissionen (vgl. Kapitel 11) bestimmt und die Plausibilität der Resultate diskutiert.

14 Ausblick

- Zu den wichtigsten Einflussgrößen auf die Luftqualität zählen Feinstaub und Stickoxide. Derzeit werden umfangreiche Immissionsmessungen von Feinstaub mit einem mobilen Messfahrzeug durchgeführt [Janson et al. 2008, Urban 2010], deren Ergebnisse an anderer Stelle publiziert werden. Stickoxide spielen bei Verkehrsemission eine zweifache Rolle: Einerseits werden sie direkt emittiert (Kapitel 6.4), andererseits sind sie am Tage infolge des Photostationären Gleichgewichts mit Ozon und Strahlung (Kapitel 10.1) mittelbar auch an die NMHC-Emissionen gekoppelt, welche wiederum die Ozonkonzentrationen bestimmen (Kapitel 9).
- Zur Beschreibung von Trends im Emissionsverhaltens zukünftiger Fahrzeugflotten wurden verschiedene Antriebskonzepte neuester Bauart am Prüfstand untersucht (Benziner mit 3-Wege-Kat, Diesel mit Oxidationskatalysator, Benzin-Direkteinspritzer mit NO_x -Speicherkatalysator, vgl. Kapitel 6.2). Da sich on-board Untersuchungen dieser Antriebssysteme aus Kostengründen nicht realisieren ließen, wurden stattdessen lediglich die Emissionsspannbreiten dieser Systeme für verschiedene Prüfstandszyklen bestimmt. Die Untersuchung der drei Antriebskonzepte lässt erwarten, dass es in Zukunft für die limitierten Komponenten zu einer deutlichen Verlagerung in der Bedeutung der limitierten Komponenten im Abgasausstoßes kommt, wobei mit eher rückläufigen NMVOC- und CO -Emissionen und gegenüber dem heutigen Emissionsniveau eher ansteigenden NO_x -Emissionen zu rechnen ist. Dieser Trend dürfte erst mit Einführung der EURO-6-Abgasnorm gebrochen werden, wenn ab dem Jahre 2014 die Einhaltung eines deutlich verschärfen NO_x -Grenzwertes nur durch die flächendeckende Einführung von NO_x -reduzierenden Maßnahmen bei Dieselfahrzeugen (z. B. „De NO_x “-Katalysatoren) erfüllbar ist. Darüber hinaus wird ein gegenüber heute gesteigerter Anteil von Diesel- und Direkteinspritzer-Antriebskonzepten zu deutlichen Rückgängen der Kaltstartanteile an den Gesamtemissionen von NMVOC und CO führen.

15 Literatur

- Abraham, H. J., P. Lenschow, M. Lutz, W. Reichenbacher, E. Reimer, B. Scherer, B. Stark (1994): "Flugzeug- und Bodenmessungen von Ozon und Vorläuferstoffen zur Abschätzung der Wirksamkeit von emissionsmindernden Maßnahmen im Großraum Berlin-Brandenburg." Abschlußbericht zum FluMOB-Projekt, Senatsverwaltung Berlin.
- Ajtay, D., M. Weilenmann und P. Soltic (2005): "Towards accurate instantaneous emission models" Atmospheric Environment 39(13): 2443-2449.
- Altshuller, A. (1993), „ Review: natural volatile organic substances and their effect on air quality in the United States." Atmospheric Environment 27A: 2131 – 2165.
- Asman, W. A. H. (2003): "Ammonia and ammonium". In: J. R. Holton, J. A. Curry und J. A. Pyle: "Tropospheric chemistry and composition" Encyclopedia of Atmospheric Sciences 6, 2365-2376.
- Atkinson, R. (1994): "Gas-phase tropospheric chemistry of volatile organic compounds." Journal of Physical and Chemical Reference Data, Monograph No 2.
- Atkinson, R. (1997): "Gas-phase tropospheric chemistry of volatile organic compounds .1. Alkanes and alkenes" Journal of Physical and Chemical Reference Data 26(2): 215-290.
- Atkinson, R. (2000): "Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x" Atmospheric Environment 34(12-14): 2063-2101.
- Atkinson, R. und J. Arey (2003): "Atmospheric degradation of volatile organic compounds" Chemical Reviews 103(12): 4605-4638.
- Bayerisches Landesamt für Umweltschutz (2005): „Lufthygienischer Jahresbericht, Kurzbericht 2004“.
- Bayerisches Landesamt für Umweltschutz (2006): „Lufthygienischer Jahresbericht, Kurzbericht 2005“.
- Bayerisches Landesamt für Umweltschutz (2007): „Lufthygienischer Jahresbericht, Kurzbericht 2006“.
- Bayerisches Landesamt für Umweltschutz (2008): „Lufthygienischer Jahresbericht, Kurzbericht 2007“.
- Baumann, K., E. J. Williams, W. M. Angevine, J. M. Robertes, R. B. Norton, G. J. Frost, F. C. Fehsenfeld, S. R. Springston, S. B. Bertman und B. Hartsell (2000): "Ozone production and transport near Nashville, Tennessee: Results from the 1994 study at New Hendersonville." Journal of Geophysical Research 105: 9137-9153.

- Bloss, C. , V. Wagner , M. E. Jenkin , R. Volkamer , W. J. Bloss , J. D. Lee , D. E. Heard , K. Wirtz , M. Martin-Reviejo , G. Rea , J. C. Wenger , M. J. Pilling (2005) : "Development of a detailed chemical mechanism (MCMv3.1) for the atmospheric oxidation of aromatic hydrocarbons." Atmos. Chem. and Phys. 5, 3: 641 – 664.
- Bohn, B. und C. Zetzsch (1997): "Rate constants of HO₂+NO covering atmospheric conditions .1. HO₂ formed by OH+H₂O₂" Journal of Physical Chemistry A 101(8): 1488-1493.
- Brasseur, G., J. Orlando und G. Tyndall, Hrsg. (1999): "Atmospheric chemistry and global change". San Diego: Academic Press.
- Bruckmann, P., R. Beier, S. Krautscheid (1983): „Immissionsmessungen von Kohlenwasserstoffen in den Ballungsgebieten Rhein-Rhur.“ Staub-Reinhaltung der Luft 43: 404 – 410.
- Bruckmann, P., W. Kesten, W. Funke, E. Balfanz, J. König, J. Theisen, M. Ball, G. Pöpke (1988): „The occurrence of chlorinated and other organic trace components in urban air.“ Chemosphere 17: 2363 -2380.
- Bruehlmann, St., A.-M. Forss D. Steffen und N. Heeb (2005): "Benzene: A Secondary Pollutant formed in the Three-Way Catalyst", Environmental Science and Technology, 39: 331 – 338.
- Brück, R., und J. Düringer (2005): "Der PM-Filterkatalysator: Ein Diesel-Oxidationskatalysator mit Partikelminderung der nächsten Generation“, http://www.emitec.com/fileadmin/user_upload/Bibliothek/Vortraege/dresden_pm_kat_d.pdf
- Cantrell, C. A., R. E. Shetter, J. G. Calvert, D. D. Parrish, F. C. Fehsenfeld, P. D. Goldan, W. Kuster, E. J. Williams, H. H. Westberg, G. Alwine und R. Martin (1993): "Peroxi radicals as measured in ROSE and estimated from photostationary state deviations." Journal of Geophysical Research 98(D1): 18355-18366.
- Carslaw, D., (2005): "Evidence of an increasing NO₂/NO_x emissions ratio from road traffic emissions." Atmospheric Environment 39: 4793 – 4802.
- Carter, W. P. L. und R. Atkinson (1987): "An Experimental-Study of Incremental Hydrocarbon Reactivity" Environmental Science & Technology 21(7): 670-679.
- Carter, W. P. L. und R. Atkinson (1989): "Computer Modeling Study of Incremental Hydrocarbon Reactivity" Environmental Science & Technology 23(7): 864-880.
- Carter, W. P. L. (1994): "Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds" Journal of the Air & Waste Management Association 44(7): 881-899.
- Carter, W. P. L. (1995): "Computer modeling of environmental chamber measurements of maximum incremental reactivities of volatile organic compounds" Atmospheric Environment 29(18): 2513-2527.

- Carter, W. P. L., J. A. Pierce, D. Luo und I. L. Malkina (1995): "Environmental chamber study of maximum incremental reactivities of volatile organic compounds" Atmospheric Environment 29(18): 2499-2511.
- Chin, M., R. Kahn, S.E. Schwartz (2009): "Atmospheric Aerosol Properties and Climate Impacts", A Report by the U.S. Climate Change Science Program and the Subcommittee on Global Change Research. National Aeronautics and Space Administration, Washington, D.C., USA.
- Conrad, R. (1996): "Soil microorganisms as controllers of atmospheric trace gases (H_2 , CO, CH_4 , OCS, N_2O , and NO)" Microbiological Reviews 60(4): 609-8.
- Corsmeier, U., M. Kohler, B. Vogel, H. Vogel und F. Fiedler (2005): "BAB II: a project to evaluate the accuracy of real-world traffic emissions for a motorway" Atmospheric Environment 39(31): 5627-5641.
- Crutzen, P. J. (1979): "Role of NO and NO_2 in the chemistry of the troposphere and stratosphere" Annual Review of Earth and Planetary Sciences 7: 443-472.
- Curtis, A. R. und W. P. Sweetenham (1987): "FACSIMILE/CHEKMAT users manual". Norwich, UK: Her Majesty's Stn. Off.
- De Vlieger, I. (1997): "On board emission and fuel consumption measurement campaign on petrol-driven passenger cars" Atmospheric Environment 31(22): 3753-3761.
- Derwent, R. G., M. E. Jenkin und S. M. Saunders (1996): "Photochemical ozone creation potentials for a large number of reactive hydrocarbons under European conditions" Atmospheric Environment 30(2): 181-199.
- Derwent, R. G., M. E. Jenkin, S. M. Saunders und M. J. Pilling (1998): "Photochemical ozone creation potentials for organic compounds in northwest Europe calculated with a master chemical mechanism" Atmospheric Environment 32(14-15): 2429-2441.
- Derwent, R. G., M.E. Jenkin, S.M. Saunders, M. J. Pilling, P. G. Simmonds, N. R. Passant, G. R. Dollard, P. Dumitrian und A. Kent (2002): "Photochemical Ozone Formation in North West Europe and its Control", Atmospheric Environment 37: 1983-1991.
- Derwent, R. G., M.E. Jenkin, S.M. Saunders, M.J. Pilling und N.R. Passant (2005): "Multi-day ozone formation for alkenes and carbonyls investigated with a master chemical mechanism under European conditions", Atmospheric Environment 39(4): 627-635.
- Deutsches KFZ-Gewerbe. <http://kfzgewerbe.de/verband/zahlenfakten>
- Dodge, M. C. (1976): "Combined use of modelling techniques and smog chamber data to derive ozone-precursor relationship". International Conference on Photochemical Oxidant Pollution and its Control, Raleigh, N.C.

- Ehhalt, D. H. (1998): "Atmospheric chemistry: Radical ideas" Science 279(5353): 1002-1003.
- Ehhalt, D. H., H. P. Dorn und D. Poppe (1991): "The chemistry of the hydroxyl radical in the troposphere" Proc. R. Soc. Edinb. B 97: 17.
- Ehhalt, D. H. und F. Rohrer (2000): "Dependence of the OH concentration on solar UV" Journal of Geophysical Research - Atmospheres 105(D3): 3565-3571.
- Ehhalt, D. H. und A. Wahner (2003): "Oxidizing capacity". In: J. R. Holton, J. A. Curry und J. A. Pyle: "Encyclopedia of Atmospheric Sciences Vol. 6" Amsterdam, Academic Press, 2415 - 2424.
- Eisele, F. L. & Tanner, D. J. (1991): „Ion-assisted tropospheric OH measurements“. J. Geophys. Res. 96, 9295–9308.
- Ellermann, K., S. Herkelmann, D. Gladke, H. U. Pfeffer (1995): „LIMES-Jahresbericht“, Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen.
- Fuchs, H. (2006): „Measurement of Peroxy Radicals using Laser-Induced Fluorescence Technique" Schriften des Forschungszentrums Jülich. Reihe Umwelt / Environment Vol. 72.
- Frost, G. J. et al., (1998): „Photochemical ozone production in the rural southeastern United States during the 1990 Rural Oxidants in the Southern Environment (ROSE) program.“ Journal of Geophysical Research 103: 22491-2508.
- Fuchs, H.; Holland, F.; Hofzumahaus, A., (2008): "Measurement of tropospheric RO₂- and HO₂-radicals by a laser-induced fluorescence instrument (ROxLIF)" Review of Scientific Instruments 79, 084104-1 - 084104-12
- Fuchs, H., Brauers, Th., Häsel, R., Holland, F., Mihelcic, D., Müsgen, P., Rohrer, F., Wegener, R., Hofzumahaus, A., (2009): "Intercomparison of peroxy radical measurements obtained at atmospheric conditions by laser-induced fluorescence and electron spin resonance spectroscopy." Atmospheric Measurement Techniques, 2, 55 – 64.
- Fujita, E. M., J. G. Watson, J. C. Chow und K. L. Magliano (1995): "Receptor model and emissions inventory source apportionments of nonmethane organic gases in California San-Joaquin Valley and San Francisco Bay Area" Atmospheric Environment 29(21): 3019-3035.
- Gauderman, W. J., E. Avol, F. Gilliland, H. Vora, D. Thomas, K. Berhane, R. McConnell, N. Kuenzli, F. Lurmann, E. Rappaport, H. Margolis, D. Bates und J. Peters (2004): "The effect of air pollution on lung development from 10 to 18 years of age" New England Journal of Medicine 351(11): 1057-1067.
- Gilge, St., H. Claude (2007): "Langfristige Zunahme des bodennahen Ozons – ein globaler Trend?", Ozonbulletin des Deutschen Wetterdienstes, Ausgabe 116, Mai 2007.

- Glück, K. H., U. Göbel, H. Hahn, J. Höhne, R. Krebs, T. Kreuzer und E. Pott (2000): "Die Abgasreinigung der FSI-Motoren von Volkswagen" Motortechnische Zeitschrift MTZ 61(6): 402-412.
- Gomes, J. A. G. (2001): "Impact of road traffic emissions on the ozone formation in Germany": Bergische Universität Wuppertal.
- Guenther, A., C. N. Hewitt, D. Erickson, R. Fall, C. Geron, T. Graedel, P. Harley, L. Klinger, M. Lerdau, W. A. McKay, T. Pierce, B. Scholes, R. Steinbrecher, R. Tallamraju, J. Taylor und P. Zimmerman (1995): "A global model of natural volatile organic compound emissions" Journal of Geophysical Research-Atmospheres 100(D5): 8873-8892.
- Guicherit, R. (1988): "Ozone on an urban and a regional scale with special reference to the situation in the Netherlands". In: I. Isaksen: "Tropospheric ozone - regional and global interactions. NATO ASC Series C. Vol 227" Dordrecht, The Netherlands, D. Reidel Publishers, 49-62.
- Harris, G. W., D. Klemp, T. Zenker, J. P. Burrows und B. Mathieu (1992): "Tunable Diode-Laser measurements of trace gases during the 1988 Polarstern cruise and intercomparisons with other methods" Journal of Atmospheric Chemistry 15(3-4): 315-326.
- Hassel, D., P. Jost, F. J. Weber, F. Dursbeck, S. Sonnborn und D. Plettau (1994): "Abgasemissionsfaktoren von Pkw in der Bundesrepublik Deutschland – Abgasemissionen von Fahrzeugen der Baujahre 1986 bis 1990". E. S. Verlag. Berlin: UBA Forschungsbericht.
- Hatakeyama, S., K. Izumi, T. Fukuyama und H. Akimoto (1989): "Reactions of Ozone with Alpha-Pinene and Beta-Pinene in Air - Yields of Gaseous and Particulate Products" Journal of Geophysical Research-Atmospheres 94(D10): 13013-13024.
- Hauglustaine, D. A., S. Madronich, B. A. Ridley, J. G. Walega, C. A. Cantrell und R. E. Shetter (1996): "Observed and model-calculated photostationary state at Mauna Loa Observatory during MLOPEX 2." Journal of Geophysical Research 101: 14681-14696.
- Heeb, N. V., A.-M. Forss, C. Bach und P. Mattrel (2000): "Velocity-dependent emission factors of benzene, toluene and C₂-benzenes of a passenger car equipped with and without a regulated 3-way catalyst" Atmospheric Environment 34(7): 1123-1137.
- Heitlinger, M., D. Kley, D. Mihelcic, P. Müssgen, M. Schulz und A. Volz-Thomas (1998): "Untersuchungen zur Messung von Peroxiradikalen mittels chemischer Verstärkung", Berichte des Forschungszentrums Jülich, JÜL 3520.
- Hewitt, C. N., J. D. Lee, A.R. MacKenzie, M. P. Barkley, N. Carslaw, G. D. Carver, N. A. Chappell, H. Coe, R. Commanae, F. Davies, B. Davison, P. DiCarlo, C. F. Di Marco, J. R. Dorey, P. M. Edwards, M. J. Evans, D. Fowler, K. L. Foureux, M.

- Gallagher, A. Guenther, D. E. Herard, C. Helfter, J. Hopkins, T. Ingham, M. Irwin, C. Jones, A. Karunaharan, B. Langford, A. C. Lewis, S. F. Lim, S. M. MacDonald, A. S. Mahjan, S. Malpass, G. McFiggans, G. Mills, P. Misztal, S. Moller, P. S. Monks, E. Nemitz, V. Nicolas-Perea, H. Oetjen, D. E. Oram, P. I. Palmer, G. J. Phillips, R. Pike, J. M. C. Plane, T. Pugh, J. A. Pyle, C. E. Reeves, N. H. Ribinson, D. Steward, T. Stone, L. K. Whalley und X. Yang (2010): „Overview: oxidant and particle photochemical processes above a south-east asian tropical rain forest (the op3 project): introduction, rationale, location characteristics and tools.“ Atmos Chem. Phys. 10(1): 169-199.
- Höhlein, B., P. Biedermann, D. Klemp und H. Geiss (1996): "Verkehrsemissionen und Sommersmog".
- Holland, F., A. Hofzumahaus, J. Schäfer, A. Kraus und H. W. Pätz (2003): „Measurement of OH and HO₂ radical concentrations and photolysis frequencies during BERLIOZ.“ Journal of Geophysical Research 108(D4): 8246.
- Hofzumahaus, A., Rohrer, F., Lu, K., Bohn, B., Brauers, T., Chang, C., Fuchs, F., Holland, F., Kita, K., Kondo, Y., Li, X., Lou, S., Shao, M., Zeng, L., Wahner, A., Zhang, Y., (2009): „Amplified Trace Gas Removal in the Troposphere“, Science, www.scienceexpress.org: 4 June 2009 / 10.1126/science.1164566.
- INFRAS (1999): "Handbuch Emissionsfaktoren des Straßenverkehrs Vers. 1.2".
- INFRAS (2004): "Handbuch Emissionsfaktoren des Straßenverkehrs Vers. 2.1".
- IPCC (2001): "Climate change 2001. IPCC third assessment report", Cambridge University Press.
- IPCC (2007): "Climate change 2007. IPCC fourth assessment report", Cambridge University Press.
- Janson, S., H.-J. Buers, D. Klemp und F. Rohrer (2008): "Charakterisierung der Quellverteilung von Feinstaub und Stickoxiden in Ballungsgebieten. In: Feinstaubforschung in Nordrhein-Westfalen. LANUV-Fachbericht 9: 77-79. <http://www.lanuv.nrw.de/veroeffentlichungen/fachberichte/fabe9/fabe9start.htm>
- Janson, S., H.-J. Buers, D. Klemp und F. Rohrer (2008): „Methode zur Quantifizierung des Dieselrußanteils im Feinstaub.“ In: VDI-Berichte 2040: Neue Entwicklungen bei der Messung und Beurteilung der Luftqualität: 101 – 109.
- Jenkin, M. E., S. M. Saunders und M. J. Pilling (1997): "The tropospheric degradation of volatile organic compounds: a protocol for mechanism development" Atmospheric Environment 31(1): 81-104.
- Jenkin, M. E., S. M. Saunders, V. Wagner und M. J. Pilling (2003): "Protocol for the development of the Master Chemical Mechanism, MCM v3 (Part B): tropospheric degradation of aromatic volatile organic compounds" Atmospheric Chemistry and Physics 3: 181-193.

- Jimenez, J., McRae, G., Nelson, D., Zahniser, M., Kolb, C. (2000): „Remote Sensing of NO and NO₂ Emissions from Heavy-Duty Diesel Trucks Using Tunable Diode Lasers“, Environmental Science & Tech. Vol. 34: No. 12: 2380 – 2387.
- Jost, P., D. Hassel, F. J. Weber und S. Sonnborn (1992): "Emission and fuel consumption modellingbased on continuous measurement". Deliverable No. 7 of the drive project V 1053 "Modelling of emissions and consumption in urban areas".
- Journard, R., L. Paturel, R. Vidon, J. P. Guitton, A. I. Saber und E. Combet (1990): "Emissions unitaires de polluants des véhicules légers". INRETS Rapport N°116.
- Kalthoff, N., U. Corsmeier, K. Schmidt, C. Kottmeier, F. Fiedler, M. Habram und F. Slemr (2002): "Emissions of the city of Augsburg determined using the mass balance method" Atmospheric Environment 36(Supplement 1): 19-31.
- Kawamura, K., S. Steinberg, I. Kaplan (2000), Homologous series of C₁ – C₁₀ monocarboxylic acids and C₁- C₆ carbonyls in Los Angeles air and motor vehicle exhausts.“ Atmospheric Environment 34: 4175 – 4191.
- Keller, M., P. Koch, J. Heldstab, B. Dähler-Straub und P. de Haan (1999): "Handbuch der Emissionsfaktoren des Straßenverkehrs, Version 1.2". Bern, INFRAS AG.
- Kelly, T. J., D. H. Stedman, J. A. Ritter und R. B. Harvey (1980): "Measurements of oxides of nitrogen and nitric acid in clean air." Journal of Geophysical Research, 85: 7417-7425.
- Kelly, N. A. und P. J. Groblicki (1993): "Real-world emissions from a modern production vehicle driven in Los Angeles" Journal of the Air & Waste Management Association 43(10): 1351-1357.
- Kern, T., N. Metz und D. Kley (1998): "Untersuchungen von Verkehrsabgasemissionen insbesondere im Hinblick auf die Ozonbildung, Abschlußbericht des Gemeinschaftsprojekts zwischen BMW-AG und der Forschungszentrum Jülich GmbH". München und Jülich.
- Kleffmann, J., T. Gavriloaiei, A. Hofzumahaus, F. Holland, R. Koppmann, L. Rupp, E. Schlosser, M. Siese und A. Wahner (2005): "Daytime formation of nitrous acid: A major source of OH radicals in a forest" Geophysical Research Letters 32(5)
- Kleffmann, J. (2007): „Daytime sources of nitrous acid (HONO) in the atmospheric boundary layer.“ ChemPhysChem, 8: 1137 – 1144.
- Kleinman, L., Y. N. Lee, S. R. Springston, J. H. Lee, L. Nunnermacker, J. Weinsteinlloyd, X. L. Zhou und L. Newman (1995): "Peroxy radical concentration and ozone formation rate at a rural site in the southeastern United States" Journal of Geophysical Research-Atmospheres 100(D4): 7263-7273.
- Kleinmann, L. Y., P. H. Daum, J. H. Lee, Y. N. Lee, L. J. Nunnermacker, S. R. Springston, L. Newmann, J. WeinsteinLloyd and S. Sillman (1997): „Dependence

- of Ozone Production on NO and Hydrocarbons in the Troposphere“, Geophys. Res. Lett. 24(18), 2299-2302.
- Klemp, D., D. Kley, F. Kramp, H. J. Buers, G. Pilwat, F. Flocke, H. W. Pätz und A. Volz-Thomas (1997): "Long-term measurements of light hydrocarbons (C₂-C₅) at Schauinsland (Black Forest)" Journal of Atmospheric Chemistry 28(1-3): 135-171.
- Klemp, D., (2002): "The Augsburg Emission Evaluation Experiment", in: Report of Seventh US-German Workshop on Photochemical Ozone Problem and Its Control, October 9 - 11, 2002, Basil Dimitriades (ed): 37 – 38.
- Klemp, D., K. Mannschreck, H. W. Patz, M. Habram, P. Matuska und F. Slemr (2002): "Determination of anthropogenic emission ratios in the Augsburg area from concentration ratios: results from long-term measurements" Atmospheric Environment 36(Supplement 1): 61-80.
- Klemp, D. und B. Mittermaier (2002): "Wissenschaftlicher Ergebnisbericht MOBINET 2/2001". Köln: TÜV Rheinland.
- Klemp, D. und B. Mittermaier (2002): "Wissenschaftlicher Ergebnisbericht MOBINET 1/2002". Köln: TÜV Rheinland.
- Klemp, D., B. Mittermaier, H. J. Buers und T. Schmitz (2002): "Determination of temporally highly resolved passenger car emissions of important exhaust components by means of on-board measurements under real traffic conditions" VKM-THD Mitteilungen 81: 41-48.
- Klemp, D., C. Holzke und B. Mittermaier (2008): "in Vorbereitung"
- Klemp, D., K. Mannschreck und B. Mittermaier (2004): "Comparison of two different HCHO measurement techniques: TDLAS and a commercial Hantzsch monitor – Results from long-term measurements in a city plume during the EVA experiment". In: R. Friedrich und S. Reis: "Emissions of air pollutants - Measurements, calculations and uncertainties" Berlin, Heidelberg, Springer.
- Konrad, S. und A. Volz-Thomas (2000): "Characterization of a commercial gas chromatography-flame ionization detection system for the in situ determination of C₅-C₁₀ hydrocarbons in ambient air" Journal of Chromatography A 878(2): 215-234.
- Kovacs, T. A. und W. H. Brune (2001): "Total OH loss rate measurement" Journal of Atmospheric Chemistry 39(2): 105-122.
- Kraftfahrzeugtechnisches Taschenbuch / Bosch (1999): 23. akt. und erweiterte Auflage, Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig - Wiesbaden.
- Kubistin, D., H. Harder, M. Martinez, M. Rudolf, R. Sander, H. Bozem, G. Eerdeken, H. Fischer, C. Gurk, T. Klüpfel, R. Königstedt, U. Parchatka, C. I. Schiller, A. Stickler, D. Taraborrelli, J. Williams und J. Leliveld (2010): „ Hydroxyl radicals in the tropical atmosphere over the suriname rainforest: comparison and

- measurements with the box model mecca." *Atmos. Chem Phys.* 10(19): 9705 – 9728.
- Kühlwein, J., R. Friedrich, N. Kalthoff, U. Corsmeier, F. Slemr, M. Habram und M. Mollmann-Coers (2002): "Comparison of modelled and measured total CO and NO_x emission rates" *Atmospheric Environment* 36(Supplement 1): 53-60.
- Kühlwein, J. und R. Friedrich (2005): "Traffic measurements and high-performance modelling of motorway emission rates" *Atmospheric Environment* 39(31): 5722-5736.
- Kurtenbach, R., K. H. Becker, J. A. G. Gomes, J. Kleffmann, J. C. Lörzer, M. Spittler, P. Wiesen, R. Ackermann, A. Geyer und U. Platt (2001): "Investigations of emissions and heterogeneous formation of HONO in a road traffic tunnel" *Atmospheric Environment* 35(20): 3385-3394.
- Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen (2000): "Umwelt NRW. Daten und Fakten". Essen.
- Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen (2006): "Trends. Langjährige Entwicklungen ausgewählter Schadstoffkomponenten".
- Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen. (2008): "Kurzfassung der Jahreskenngrößen 2007 kontinuierlich gemessener Immissionskonzentrationen in NRW." http://www.lanuv.nrw.de/luft/immissionen/ber_trend/jk2007.pdf. Zugriff am 28.12.2009.
- Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen. (2009): "Kurzfassung der Jahreskenngrößen 2008 kontinuierlich gemessener Immissionskonzentrationen in NRW." http://www.lanuv.nrw.de/luft/immissionen/ber_trend/jk2008.pdf. Zugriff am 12.10.2009.
- Le Bras, G. (1997): "Chemical processes in atmospheric oxidation: laboratory studies of chemistry related to tropospheric ozone". Berlin, Springer.
- Leighton, P. A. (1961): "Photochemistry of air pollution". New York, London, Academic Press, Inc.
- Lenaers, G. (1996): "On board real life emission measurements on a 3 way catalyst gasoline car in motor way-, rural- and city traffic and on two EURO-1 diesel city buses" *Science of the Total Environment* 189/190: 139-147.
- Lelieveld, J. , T. M. Butler, J. N. Crowley, T. J. Dillon, H. Fischer, L. Ganzeveld, H. Harder, M. J. Lawrence, M. Martinez, D. Taborrelli & J. Williams (2008): "Atmospheric oxidation capacity sustained by a tropical forest ", *Nature*, 453: 737.
- Lou, S., F. Holland, F. Rohrer, K. Lu, B. Bohn, T. Brauers, C.C. Chang, H. Fuchs, R. Häseler, K. Kita, Y. Kondo, X. Li, M. Shao, L. Zeng, A. Wahner, Y. Zhang, W. Wang, A. Hofzumahaus, (2009): Atmospheric OH reactivities in the Pearl River Delta-China in summer 2006: Measurement and model results, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 9, 17035-17072.

- Lowe, D. C. und U. Schmidt (**1983**): "Formaldehyde (HCHO) measurements in the nonurban atmosphere" Journal of Geophysical Research-Oceans and Atmospheres 88(NC15): 844-858.
- Madronich, S. und J. G. Calvert (**1990**): "Permutation reactions of organic peroxy-radicals in the troposphere" Journal of Geophysical Research-Atmospheres 95(D5): 5697-5715.
- Mannschreck, K. (**2001**): "Experimentelle Bestimmung von städtischen Emissionen anhand von Konzentrationsmessungen im Lee einer Stadt - Untersuchungen zum Beitrag verschiedener Quelltypen und Vergleich mit einem Emissionsberechnungsmodell". Berichte des Forschungszentrums Jülich: Forschungszentrum Jülich, Zentralbibliothek.
- Mannschreck, K., D. Klemp, D. Kley, R. Friedrich, J. Kühlwein, B. Wickert, P. Matuska, M. Habram und F. Slemr (**2002a**): "Evaluation of an emission inventory by comparisons of modelled and measured emission ratios of individual HCs, CO and NO_x" Atmospheric Environment 36(Supplement 1): 81-94.
- Mannschreck, K., K. Bächmann, I. Barnes, K. H. Becker, Th. Heil, R. Kurtenbach, M. Memmesheimer, V. Mohnen, A. Obermeier, D. Poppe, R. Steinbrecher, Th. Schmitz, A. Volz-Thomas und F. Zabel (**2002b**): „A Database for Volatile Organic Compounds“ Journal of Atmospheric Chemistry 42: 281 – 286.
- Mihelcic, D., P. Musgen und D. H. Ehhalt (**1985**): "An improved method of measuring tropospheric NO₂ and RO₂ by matrix-isolation and electron-spin-resonance" Journal of Atmospheric Chemistry 3(3): 341-361.
- Mihelcic, D., A. Volz-Thomas, H. W. Patz und D. Kley (**1990**): "Numerical analysis of ESR-spectra from atmospheric samples" Journal of Atmospheric Chemistry 11(3): 271-297.
- Mihelcic, D., D. Klemp, P. Musgen, H. W. Patz und A. Volz-Thomas (**1993**): "Simultaneous measurements of peroxy and nitrate radicals at Schauinsland" Journal of Atmospheric Chemistry 16(4): 313-335.
- Mihelcic, D., F. Holland, A. Hofzumahaus, L. Hoppe, S. Konrad, P. Müsken, H. W. Patz, H. J. Schäfer, T. Schmitz, A. Volz-Thomas, K. Bachmann, S. Schlowski, U. Platt, A. Geyer, B. Alicke und G. K. Moortgat (**2003**): "Peroxy radicals during BERLIOZ at Pabstthum: Measurements, radical budgets and ozone production" Journal of Geophysical Research-Atmospheres 108(D4): 8254.
- Mittermaier, B. und D. Klemp (**2003**): "Wissenschaftlicher Ergebnisbericht MOBINET 2/2002". Köln: TÜV Rheinland.
- Mittermaier, B., D. Klemp und H. J. Buers (**2003**): "Regulated and unregulated exhaust emissions from nine passenger cars" Actes Inrets 92: 183-190.
- Mittermaier, B., D. Klemp und T. Schmitz (**2003**): "Emissions- und Immissionsmessungen von C₂ – C₁₁-Kohlenwasserstoffen". ANAKON, Konstanz.

- Mittermaier, B. und D. Klemp (2004): "Speciated analysis of biogenic VOCs during the ECHO-campaign" Geophysical Research Abstracts 6: 04029. <http://hdl.handle.net/2128/376>
- Mittermaier, B., T. Schmitz, D. Hassel, F. J. Weber und D. Klemp (2004): "VOC-split of gasoline and diesel passenger cars". In: R. Friedrich und S. Reis: "Emissions of air pollutants. Measurements, calculations, uncertainties: Results from the EUROTRAC subproject GENEMIS" Berlin, Springer, 25-32.
- Mittermaier, B., D. Klemp (2004): "Messung wichtiger Abgaskomponenten am fahrenden Pkw im realen innerstädtischen Straßenverkehr", Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft 64 Nr. 11/12: 487 – 493.
- Möllmann-Coers, M., D. Klemp, K. Mannschreck und F. Slemr (2002): "Determination of anthropogenic emissions in the Augsburg area by the source-tracer-ratio method" Atmospheric Environment 36(Supplement 1): 95-107.
- Morris, R. (1990): "Selection of cities for assessing the effects of test fuels on air quality". San Rafael, California: Systems Applications International, Inc.: Zitiert in: National Research Council: Rethinking the Ozone Problem in Urban and Regional Air Pollution, National Academy Press, Washington, D. C. 1991, Seite 301.
- National Research Council (1991): "Rethinking the Ozone Problem in Urban and Regional Air Pollution". Washington, D. C., National Academy Press.
- Niedojadlo, A. (2005): "The impact of NMVOC emissions from traffic and solvent use in urban air in Wuppertal – an experimental study": Bergische Universität Wuppertal.
- Pandis, S. N., S. E. Paulson, J. H. Seinfeld und R. C. Flagan (1991): "Aerosol formation in the photooxidation of isoprene and α -pinene" Atmospheric Environment. Part A. General Topics 25(5-6): 997-1008.
- Parrish, D. D., M. Trainer, E. J. Williams, D. W. Fahey, G. Hübler, C. S. Eubank, S. C. Liu, P. C. Murphy, D. L. Albritton und F. C. Fehsenfeld (1986): "Measurements of the NO_x - O_3 photostationary state at Niwot Ridge, Colorado" Journal of Geophysical Research 91(D5): 5361–5370.
- Pätz, H. W., U. Corsmeier, K. Glaser, U. Vogt, N. Kalthoff, D. Klemp, B. Kolahgar, A. Lerner, B. Neining, T. Schmitz, M. Schultz, J. Slemr und A. Volz-Thomas (2000): "Measurements of trace gases and photolysis frequencies during SLOPE 96 and a coarse estimate of the local OH concentration from HNO_3 formation" Journal of Geophysical Research 105(D1): 1563-1583.
- Petrea, M., R. Kurtenbach, P. Wiesen, U. Vogt und G. Baumbach (2005): "NMHC measurements of motorway emissions during the BAB II field campaign" Atmospheric Environment 39(31): 5685-5695.

- Rabl, P. und W. Scholz (2005): "Wechselbeziehungen zwischen Stickstoffoxid- und Ozon-Immissionen. Datenanalysen aus Baden-Württemberg und Bayern 1990 – 2003" Immissionsschutz 1: 21-25.
- Ramanathan, V., L. Callis, R. Cess, J. Hansen, I. Isaksen, W. Kuhn, A. Lacis, F. Luther, J. Mahlmann, R. Reck und M. Schlesinger (1987): "Climate-chemical interactions and effects of changing atmospheric trace gases" Reviews of Geophysics 25(7): 1441-1482.
- Richter, C., (2007): "Ozone Production in the Atmosphere Simulation Chamber SAPHIR" Schriften des Forschungszentrums Jülich (Band 2), Reihe Energie und Umwelt, Jülich.
- Ridley, B. A., S. Madronich, R. B. Chatfield, J. G. Walega, R. E. Shetter, M. A. Carroll und D. D. Montzka (1992): "Measurements and model simulations of the photostationary state during the Mauna Loa Photochemistry Experiment: Implications for radical concentrations and ozone production and loss rates." Journal of Geophysical Research 97: 10361-10374.
- Rohrer, F., D. Brüning, E. S. Grobler, M. Weber, D. H. Ehhalt, R. Neubert, W. Schüßler und I. Levin (1998): "Mixing ratios and photostationary state of NO and NO₂ observed during the POPCORN field campaign at a rural site in Germany" Journal of Atmospheric Chemistry 31(1): 119-137.
- Rohrer, F. und H. Berresheim (2006): "Strong correlation between levels of tropospheric hydroxyl radicals and solar ultraviolet radiation" Nature 442(7099): 184-187.
- Sander, S. P., R. R. Friedl, A. R. Ravishankara, D. M. Golden, C. E. Kolb, M. J. Kurylo, R. E. Huie, V. L. Orkin, M. J. Molina, G. K. Moortgat und B. J. Finlayson-Pitts (2003) Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies, Evaluation No. 14, Jet Propulsion Laboratory, Pasadena, California, p. 1-13.
- Saunders, S. M., M. E. Jenkin, R. G. Derwent und M. J. Pilling (2003): "Protocol for the development of the Master Chemical Mechanism, MCM v3 (Part A): tropospheric degradation of non-aromatic volatile organic compounds" Atmospheric Chemistry and Physics 3: 161-180.
- Schmitz, T., D. Klemp und D. Kley (1997): "Messungen der Immissionskonzentrationen verschiedener Ozonvorläufersubstanzen in Ballungsgebieten und an Autobahnen: Charakterisierung der Emissionsverhältnisse des Straßenverkehrs unter verschiedenen Verkehrssituationen durch Messungen in Quellnähe". Berichte des Forschungszentrums Jülich: Forschungszentrum Jülich, Zentralbibliothek.

- Schmitz, T., D. Hassel und F. J. Weber (1999): "Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe im Abgas unterschiedlicher Fahrzeugkonzepte". Berichte des Forschungszentrums Jülich, JÜL-3646.
- Schmitz, T. (2000): "Wissenschaftlicher Ergebnisbericht MOBINET 2/1999". Köln: TÜV Rheinland.
- Schmitz, T., D. Hassel und F.-J. Weber (2000): "Determination of VOC components in the exhaust of gasoline and diesel passenger cars" Atmospheric Environment 34(27): 4639-4647.
- Schmitz, T. (2001): "Wissenschaftlicher Ergebnisbericht MOBINET 2/2000". Köln: TÜV Rheinland.
- Scholz, W., M. Kleinebrams, und H. Steven (2011): „On-board Abgasmessungen an Dieselfahrzeugen im Stuttgarter Straßenverkehr“, Vortrag bei der BAST Kolloquium: Luftqualität an Straßen, Bergisch-Gladbach, 30.-31.3.2011.
- Seinfeld, J. H. und S. N. Pandis (1997): "Atmospheric chemistry and physics", John Wiley & Sons.
- Siese M., K. H. Becker, K. J. Brockmann, H. Geiger, A. Hofzumahaus, F. Holland, D. Mihelcic, K. Wirtz (2001): „Direct measurements of OH radicals from ozonolysis of selected alkenes: a EUPHORE simulation chamber study.“ Environ. Sci. Technol. 35(23): 4660-4667.
- Simmonds, P. G., R. G. Derwent, A. L. Manning, G. Spain (2004): "Significant Growth in surface ozone at Mace Head, Ireland 1987 – 2003", Atmospheric Environment 38: 4769 -4778.
- Slemr, F., G. Baumbach, P. Blank, U. Corsmeier, F. Fiedler, R. Friedrich, M. Habram, N. Kalthoff, D. Klemp, J. Kühlwein, K. Mannschreck, M. Möllmann-Coers, K. Nester, H. J. Panitz, P. Rabl, J. Slemr, U. Vogt und B. Wickert (2002): "Evaluation of modeled spatially and temporally highly resolved emission inventories of photochemical precursors for the city of Augsburg: The experiment EVA and its major results" Journal of Atmospheric Chemistry 42(1): 207-233.
- Staehelin, J., K. Schlapfer, T. Burgin, U. Steinemann, S. Schneider, D. Brunner, M. Baumle, M. Meier, C. Zahner, S. Keiser, W. Stahel und C. Keller (1995): "Emission factors from road traffic from a tunnel study (Gubrist tunnel, Switzerland) .1. Concept and first results" Science of the Total Environment 169(1-3): 141-147.
- Statistisches Bundesamt (2010), "Verkehr aktuell".
- Thijsse, T., R. F. van Oss (1997): „Hydrocarbons in the Berlin air“, TNO report R97/057, Apeldoorn.
- Thornton, J.A, P. J. Wooldridge, R. C. Cohen, M. Martinez, H. Harder, W. H. Brune, E. J. Williams, J. M. Roberts, F. C. Fehsenfeld, R. S. Hall, R. E. Shetter, B. P. Wert und A. Fried (2002): "Ozone Production Rates as a Function of NO_x

- Abundances and HO_x Production Rates in the Nashville Urban Plume", Journal of Geophysical Research-Atmospheres 107(D12): 4146.
- Umweltbundesamt (2003): "Future Diesel, Abgasgesetzgebung Pkw, leichte Nfz und Lkw – Fortschreibung der Gesetzgebung bei Dieselfahrzeugen". Berlin.
- Umweltbundesamt (2004):
„<http://www.umweltbundesamt.de/verkehr/techemissmm/dieselfahrzeuge.htm>“
- Umweltbundesamt (2007): „Umweltdaten Deutschland, Ausgabe 2007“, Dessau
- Umweltbundesamt (2009): "Nationale Trendtabellen für die deutsche Berichterstattung atmosphärischer Emissionen seit 1990. Emissionsentwicklung 1990 - 2007 (Endstand 20.02.2009)" Zugriff am 12.10.2009, auf http://www.umweltbundesamt.de/emissionen/archiv/2009_02_20_EM_Entwicklung_in_D_Trendtabelle_LUFT_v1.12.xls.zip.
- Urban, S. (2010): Dissertation, "Charakterisierung der Quellverteilung von Feinstaub und Stickoxiden in rurealem und urbanem Gebiet" :Universität Wuppertal.
- van Aardenne, J. A., F. J. Dentener, J. G. J. Olivier, J. A. H. W. Peters und L. N. Ganzeveld (2000): "The EDGAR 3.2 Fast Track 2000 dataset (32FT2000).
- Volkamer, R., U. Platt und K. Wirtz (2001) "Primary and Secondary Glyoxal Formation from Aromatics: Experimental Evidence for the Bicycloalkyl-Radical Pathway from Benzene, Toluene, and *p*-Xylene." J. Phys. Chem. A, 105 (33): 7865–7874.
- Volz, A., D. Mihelcic, P. Müsgen, H.W. Pätz, G. Pilwat, H. Geiss und D. Kley (1988): "Ozone production in the Black Forest. Direct measurements of RO₂, NO_x, and other relevant parameters", in: "Tropospheric Ozone – Regional and Global Scale Interactions", edited by I. S. A. Isaksen, NATO ASI Series C. Vol. 227, D. Reidel Publ. Dordrecht, The Netherlands, 293 – 302.
- Volz-Thomas, A. und B. Ridley (1995): "Tropospheric ozone". In: "Scientific assessment of ozone depletion: 1994", WMO report No. 37, Geneva.
- Volz-Thomas, A., H. Geiss, A. Hofzumahaus und K. H. Becker (2003): "Introduction to special section: Photochemistry experiment in BERLIOZ" Journal of Geophysical Research-Atmospheres 108(D4): 8252.
<http://dx.doi.org/doi:10.1029/2001JD002029>
- Volz-Thomas, A., H. W. Patz, N. Houben, S. Konrad, D. Mihelcic, T. Klupfel und D. Perner (2003): "Inorganic trace gases and peroxy radicals during BERLIOZ at Pabstthum: An investigation of the photostationary state of NO_x and O₃" Journal of Geophysical Research-Atmospheres 108(D4): 8248.
- Wang, X. (2010): "Nachweis auf Eignung eines massenspektroskopischen CO₂-Nachweisverfahrens zur Bestimmung der organischen Anteile in Feinstaubproben". Diplomarbeit, Fachhochschule Aachen, Campus Jülich.
- Warneck, P. (2000): "Chemistry of the natural atmosphere". San Diego, Academic Press.

- Watson, J. G., J. C. Chow und E. M. Fujita (**2001**): "Review of volatile organic compound source apportionment by chemical mass balance" Atmospheric Environment 35(9): 1567-1584.
- Weiss, M., P. Bonnel, R. Hummel, U. Manfredi, R. Colombo, G. Lanappe, P. Le Lijour und M. Sculati (**2011**): Analyzing on-road emissions of light-duty vehicles with Portable Emission Measurement Systems (PEMS)", Technical Report, Joint Research Centre, ISPRA.
- Winkler, J., P. Blank, K. Glaser, M. Habram, C. Jambert, W. Jaeschke, S. Konrad, R. Kurtenbach, P., Lenschow, P. Perros, M. Pesch, H.-J., Prümke, B. Rappenglück, Th. Schmitz, F. Slemr, A. Volz-Thomas und B. Wickert (**2002**): "Non-Methane hydrocarbon measurements in BERLIOZ – characterization of the ground-based measurement sites and emission ratios derived from airborne measurements." Journal of Atmospheric Chemistry 41(2): 465 – 492.
- Wood, E. C., Herndon, S. C., Onasch, T. B., Kroll, J. H., Canagaratna, M. R., Kolb, C. E., Worsnop, D. R., Neumann, J. A., Seila, R., Zavala, M. und Knighton, W. B. (**2009**): "A case study of ozone production, nitrogen oxides, and the radical budget in Mexico City." Atmos Chem. Phys., 9:2499 – 2517.
- World Health Organization (**2005**): "Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulphur dioxide", Geneva, Switzerland.

16 Anhang

Anhang 1: Mittlerer VOC-Mix München

<i>Substanz</i>	<i>Mittelwert/ppb</i>	<i>Substanz</i>	<i>Mittelwert/ppb</i>
<i>Ethen</i>	2,661	<i>3-Methylpentan</i>	0,384
<i>Acetylen</i>	3,691	<i>1-Hexen</i>	0,040
<i>Ethan</i>	2,550	<i>n-Hexan</i>	0,396
<i>Propen</i>	0,830	<i>2,4-Dimethylpentan</i>	0,143
<i>Propan</i>	1,478	<i>Benzol</i>	1,196
<i>i-Butan</i>	1,763	<i>Cyclohexan</i>	0,185
<i>1-Buten</i>	0,989	<i>2-Methylhexan</i>	0,185
<i>1,3-Butadien</i>	0,165	<i>2,3-Dimethylpentan</i>	0,067
<i>n-Butan</i>	1,807	<i>3-Methylhexan</i>	0,248
<i>trans-2-Buten</i>	0,016	<i>i-Oktan</i>	0,040
<i>Neopentan</i>	0,265	<i>n-Heptan</i>	0,169
<i>cis-2-Buten</i>	0,093	<i>Methylcyclohexan</i>	0,089
<i>i-Pentan</i>	3,345	<i>Toluol</i>	2,179
<i>1-Penten</i>	0,078	<i>2-Methylheptan</i>	0,047
<i>n-Pentan</i>	0,909	<i>3-Methylheptan</i>	0,047
<i>Isopren</i>	0,049	<i>n-Oktan</i>	0,049
<i>trans-2-Penten</i>	0,123	<i>Ethylbenzol</i>	0,403
<i>cis-2-Penten</i>	0,057	<i>m/p-Xylol</i>	1,338
<i>2,2-Dimethylbutan</i>	0,369	<i>o-Xylol</i>	0,499
<i>Cyclopentan</i>	0,346	<i>Propylbenzol</i>	0,260
<i>2-Methylpentan</i>	0,666	<i>Mesitylen</i>	0,130
<i>Butanal</i>	0,039	<i>1,2,4-Trimethylbenzol</i>	0,408
<i>Butanon</i>	0,181	<i>Formaldehyd</i>	1,045
<i>Summe VOC in ppb</i>	32,2	<i>NO_x in ppb</i>	41,56
<i>Summe VOC in ppbC</i>	140,1	<i>CO in ppb</i>	251,1
<i>NO in ppb</i>	17,79	<i>Ozon in ppb</i>	17,25
<i>NO₂ in ppb</i>	23,91	<i>VOC/NO_x in ppbC/ppb</i>	4,35
<i>Summe VOC in s⁻¹</i>	5,1	<i>CO in s⁻¹</i>	1,51
<i>CH₄ (1,9 ppm) in s⁻¹</i>	0,30		

Anhang 2: VOC-Mix ECHO-Kampagne 19.07.2003 14:00 MESZ

Substanz	Mittelwert/ppb	Substanz	Mittelwert/ppb
Ethen	0,377	n-Oktan	0,027
Acetylen	0,146	Ethylbenzol	0,015
Ethan	2,129	m/p-Xylol	0,031
Propen	0,0	Styrol	0,0
Propan	0,571	o-Xylol	0,013
i-Butan	0,083	n-Nonan	0,026
1-Buten	0,290	i-Propylbenzol	0,010
1,3-Butadien	0,0	α -Pinen	0,570
n-Butan	0,174	n-Propylbenzol	0,014
trans-2-Buten	0,0	m-Ethyltoluol	0,011
Neopentan	0,0	p-Ethyltoluol	0,014
cis-2-Buten	0,0	Mesitylen	0,0
i-Pentan	0,181	1,2,4-Trimethylbenzol	0,0
1-Penten	0,028	1,2,3-Trimethylbenzol	0,020
n-Pentan	0,102	o-Ethyltoluol	0,021
Isopren	2,970	n-Dekan	0,024
trans-2-penten	0,0	Formaldehyd	3,8
cis-2-Penten	0,0	Acetaldehyd	0,088
2,2-Dimethylbutan	0,0	Propanal	0,028
Cyclopentan	0,09	Metacrolein	0,181
2-Methylpentan	0,0	Methylvinylketon	0,113
2,3-Dimethylbutan	0,003	Butanal	0,590
3-Methylpentan	0,117	Pentanal	0,148
1-Hexen	0,097	Hexanal	0,137
n-Hexan	0,033	Heptanal	0,106
trans-2-Hexen	0,003	Aceton	4,970
Benzol	0,075	Methanol	10,1
Cyclohexan	0,017	Ethanol	0,320
2-Methylhexan	0,003	2-Propanol	0,028
3-Methylhexan	0,0	Undekan	0,020
n-Heptan	0,03	Dodekan	0,021
Toluol	0,106	Tridekan	0,024
Summe VOC in ppb	13,4	NO _x in ppb	0,92
Summe VOC in ppbC	75,5	CO in ppb	158
NO in ppb	0,052	Ozon in ppb	60,1
NO ₂ in ppb	0,86	VOC/NO _x in ppbC/ppb	82,1
Summe VOC in s ⁻¹	11,1	CO in s ⁻¹	0,95
CH ₄ (1,9 ppm) in s ⁻¹	0,30		

Anhang 3: Mittlerer VOC-Mix Augsburg

Substanz	Mittelwert/ppb	Substanz	Mittelwert/ppb
Ethen	1,52	n-Oktan	0,027
Acetylen	1,30	Ethylbenzol	0,095
Ethan	1,92	m/p-Xylol	0,106
Propen	0,270	Styrol	0,01
Propan	0,92	o-Xylol	0,066
i-Butan	0,38	n-Nonan	0,026
1-Buten	0,20	i-Propylbenzol	0,093
1,3-Butadien	0,0	α -Pinen	0,0
n-Butan	0,595	n-Propylbenzol	0,018
trans-2-Buten	0,0	m-Ethyltoluol	0,01
Neopentan	0,0	p-Ethyltoluol	0,006
cis-2-Buten	0,0	Mesitylen	0,033
i-Pentan	0,181	1,2,4-Trimethylbenzol	0,033
1-Penten	0,028	1,2,3-Trimethylbenzol	0,0
n-Pentan	0,102	o-Ethyltoluol	0,002
Isopren	0,024	n-Dekan	0,03
trans-2-Penten	0,0	Formaldehyd	1,5
cis-2-Penten	0,0	Acetaldehyd	--
2,2-Dimethylbutan	0,139	Propanal	--
Cyclopentan	0,136	Metacrolein	--
2-Methylpentan	0,212	Methylvinylketon	--
2,3-Dimethylbutanl	0,048	Butanal	--
3-Methylpentan	0,155	Pentanal	--
1-Hexen	0,016	Hexanal	--
n-Hexan	0,017	Heptanal	--
trans-2-Hexen	0,003	Aceton	--
Benzol	0,45	Methanol	--
Cyclohexan	0,047	Ethanol	--
2-Methylhexan	0,06	2-Propanol	--
3-Methylhexan	0,07	Undekan	0,05
n-Heptan	0,01	Dodekan	--
Toluol	0,79	Tridekan	--
Summe VOC in ppb	11,6	NO _x in ppb	15
Summe VOC in ppbC	39,1	CO in ppb	234
NO in ppb	5	Ozon in ppb	60,1
NO ₂ in ppb	10	VOC/NO _x in ppbC/ppb	2,6
Summe VOC in s ⁻¹	1,75	CO in s ⁻¹	1,40
CH ₄ (1,9 ppm) in s ⁻¹	0,30		

Anhang 4: VOC-Mix Kaltstart Mondeo

Substanz	Mittelwert/ppm	Substanz	Mittelwert/ppm
Ethen	83,31	n-Oktan	2,56
Acetylen	19,67	Ethylbenzol	18,18
Ethan	6,94	m/p-Xylol	13,87
Propen	32,75	Styrol	1,35
Propan	2,49	o-Xylol	6,08
i-Butan	14,56	n-Nonan	2,43
1-Buten	17,7	i-Propylbenzol	2,72
1,3-Butadien	5,37	α -Pinen	0,0
n-Butan	52,6	n-Propylbenzol	4,96
trans-2-Buten	5,45	m-Etyltoluol	5,62
Neopentan	--	p-Ethyltoluol	3,61
cis-2-Buten	2,99	1,3,5-Trimethylbenzol	0,0
i-Pentan	97,0	1,2,4-Trimethylbenzol	5,59
1-Penten	1,1	1,2,3-Trimethylbenzol	0,0
n-Pentan	74,92	o-Ethyltoluol	2,42
Isopren	1,81	n-Dekan	0,177
trans-2-Penten	4,84	Formaldehyd	15,66
cis-2-Penten	2,45	Acetaldehyd	--
2,2-Dimethylbutan	8,38	Propanal	--
Cyclopentan	27,22	Metacrolein	--
2-Methylpentan	29,41	Methylvinylketon	--
2,3-Dimethylbutan	6,94	Butanal	--
3-Methylpentan	17,12	Pentanal	--
1-Hexen	4,92	Hexanal	--
n-Hexan	25,48	Heptanal	--
trans-2-Hexen	0,4	Aceton	--
Benzol	19,34	Methanol	--
Cyclohexan	11,27	Ethanol	--
2-Methylhexan	8,4	2-Propanol	--
3-Methylhexan	10,39	Undekan	1,11
n-Heptan	7,67	Dodekan	0,0
Toluol	108,35	Tridekan	0,0
Summe VOC in ppm	780	NO _x in ppm	1270
Summe VOC in ppmC	$4,0 \cdot 10^3$	CO in ppm	2200
NO in ppm	1230	Ozon in ppb	--
NO ₂ in ppm	40	VOC/NO _x in	3,15
Summe VOC in s ⁻¹	$187 \cdot 10^3$	CO in s ⁻¹	13200

Anhang 5: VOC-Mix Mondeo 28 km/h

<i>Substanz</i>	<i>Mittelwert/ppb</i>	<i>Substanz</i>	<i>Mittelwert/ppb</i>
Ethen	629	n-Oktan	10,21
Acetylen	0,0	Ethylbenzol	55,33
Ethan	6340	m/p-Xylol	168,1
Propen	100	Styrol	0,0
Propan	252	o-Xylol	70,4
i-Butan	529	n-Nonan	0,0
1-Buten	30,2	i-Propylbenzol	10,1
1,3-Butadien	0,0	α -Pinen	0,0
n-Butan	1162	n-Propylbenzol	10,2
trans-2-Buten	30,2	m-Etyltoluol	55,3
Neopentan	0,0	p-Ethyltoluol	30,6
cis-2-Buten	35,2	1,3,5-Trimethylbenzol	30,1
i-Pentan	2540	1,2,4-Trimethylbenzol	95,6
1-Penten	0,0	1,2,3-Trimethylbenzol	20,1
n-Pentan	510	o-Ethyltoluol	20,1
Isopren	0,0	n-Dekan	0,0
trans-2-Penten	0,0	Formaldehyd	--
cis-2-Penten	0,0	Acetaldehyd	--
2,2-Dimethylbutan	171	Propanal	--
Cyclopentan	70,4	Metacrolein	--
2-Methylpentan	211,3	Methylvinylketon	--
2,3-Dimethylbutan	73,2	Butanal	--
3-Methylpentan	211,3	Pentanal	--
1-Hexen	0,0	Hexanal	--
n-Hexan	131	Heptanal	--
trans-2-Hexen	0,0	Aceton	--
Benzol	132	Methanol	--
Cyclohexan	30,2	Ethanol	--
2-Methylhexan	31,4	2-Propanol	--
3-Methylhexan	50,3	Undekan	0,0
n-Heptan	40,24	Dodekan	0,0
Toluol	437,6	Tridekan	0,0
Summe VOC in ppb	14250	NO _x in ppb	20720
Summe VOC in ppbC	53880	CO in ppm	91,5
NO in ppb	20520	Ozon in ppb	--
NO ₂ in ppb	201	VOC/NO _x in ppbC/ppb	2,63
Summe VOC in s ⁻¹	1288	CO in s ⁻¹	549

Anhang 6: VOC-Mix Mondeo 124 km/h

<i>Substanz</i>	<i>Mittelwert/ppb</i>	<i>Substanz</i>	<i>Mittelwert/ppb</i>
<i>Ethen</i>	1543	<i>n-Oktan</i>	43
<i>Acetylen</i>	0,0	<i>Ethylbenzol</i>	648
<i>Ethan</i>	877,3	<i>m/p-Xylol</i>	1550
<i>Propen</i>	1152	<i>Styrol</i>	307,9
<i>Propan</i>	408,1	<i>o-Xylol</i>	630
<i>i-Butan</i>	325,8	<i>n-Nonan</i>	36
<i>1-Buten</i>	171,9	<i>i-Propylbenzol</i>	111
<i>1,3-Butadien</i>	0,0	<i>α-Pinen</i>	0,0
<i>n-Butan</i>	511,9	<i>n-Propylbenzol</i>	147
<i>trans-2-Buten</i>	46,5	<i>m-Etyltoluol</i>	519
<i>Isopren</i>	0,0	<i>n-Dekan</i>	0,0
<i>trans-2-Penten</i>	0,0		
<i>cis-2-Penten</i>	0,0		
<i>i-Pentan</i>	2606,2	<i>Formaldehyd</i>	--
<i>n-Pentan</i>	465,4	<i>Acetaldehyd</i>	--
<i>2,2-Dimethylbutan</i>	98,6	<i>Propanal</i>	--
<i>Cyclopentan</i>	128,8	<i>Metacrolein</i>	--
<i>2-Methylpentan</i>	447,5	<i>Methylvinylketon</i>	--
<i>2,3-Dimethylbutan</i>	0,088	<i>Butanal</i>	--
<i>3-Methylpentan</i>	272,1	<i>Pentanal</i>	--
<i>1-Hexen</i>	0,0	<i>Hexanal</i>	--
<i>n-Hexan</i>	236,3	<i>Heptanal</i>	--
<i>trans-2-Hexen</i>	0,0	<i>Aceton</i>	--
<i>Benzol</i>	3544	<i>Methanol</i>	--
<i>Cyclohexan</i>	60,9	<i>Ethanol</i>	--
<i>2-Methylhexan</i>	146,9	<i>2-Propanol</i>	--
<i>3-Methylhexan</i>	150,4	<i>Undekan</i>	0,0
<i>n-Heptan</i>	118,1	<i>Dodekan</i>	0,0
<i>Toluol</i>	5095	<i>Tridekan</i>	0,0
<i>Summe VOC in ppb</i>	22600	<i>NO_x in ppb</i>	123500
<i>Summe VOC in ppbC</i>	130050	<i>CO in ppb</i>	1680000
<i>NO in ppb</i>	121720	<i>Ozon in ppb</i>	--
<i>NO₂ in ppb</i>	1790	<i>VOC/NO_x in ppbC/ppb</i>	1,25
<i>Summe VOC in s⁻¹</i>	4655	<i>CO in s⁻¹</i>	10080

Anhang 7: VOC-Mix im Düsseldorfer Rheinfurttunnel

<i>Substanz</i>	<i>Mittelwert/ppb</i>	<i>Substanz</i>	<i>Mittelwert/ppb</i>
Ethen	12,8	Octen	0,002
Acetylen	6,86	Methylcyclohexan	0,250
Ethan	4,56	2,3,4-Trimethylpentan	0,237
Propen	2,63	Toluol	5,883
Propan	3,76	2-Methylheptan	0,321
i-Butan	1,01	4-Methylheptan	0,038
1-Buten	3,83	3-Methylheptan	0,168
1,3-Butadien	0,127	n-Oktan	0,143
n-Butan	2,38	Ethylbenzol	0,625
trans-2-Buten	0,242	m/p-Xylol	1,107
cis-2-Buten	0,087	Styrol	0,076
Ethanol	8,41	1-Nonen	0,001
3-Methyl-1-Buten	0,325	o-Xylol	0,417
Isopren	0,142	i-Propylbenzol	0,048
trans-2-Penten	0,252	n-Nonan	0,024
cis-2-Penten	0,119	α -Pinen	0,031
i-Pentan	3,771	n-Propylbenzol	0,047
n-Pentan	1,551	m-Ethyltoluol	0,145
2-Methyl-2-Buten	0,142	m-Ethyltoluol	0,158
1,3-Pentadien	0,159	p-Ethyltoluol	0,075
Cyclopentadien	0,003	1,3,5-Trimethylbenzol	0,091
2,2-Dimethylbutan	0,32	o-Ethyltoluol	0,070
Cyclopenten	0,191	1,2,4-Trimethylbenzol	0,204
Cyclopentan/2,3-	0,709	n-Dekan	0,093
2-Methylpentan	0,905	1,2,3-Trimethylbenzol	0,051
2,3-Dimethylbutan	0,088	1,3-Diethylbenzol	0,029
3-Methylpentan	0,912	1,4-Diethylbenzol	0,0
2-Methyl-1-Penten	0,074	Butylbenzol	0,01
1-Hexen	0,0	Metacrolein	0,0
n-Hexan	0,833	Methylvinylketon	0,0
trans-2-Hexen	0,047	Formaldehyd	--
cis-2-Hexen	0,027	Acetaldehyd	0,0
1,3-Hexadien (trans)	0,675	Propanal	0,0
Methylcyclopentan	0,526	Metacrolein	0,0
2,3-Dimethyl-2-Penten	0,008	Methylvinylketon	0,0
2,4-Dimethylpentan	0,166	Butanal	0,157

<i>Methylcyclopenten</i>	0,045	<i>Pentanal</i>	0,0
<i>Benzol</i>	2,126	<i>Hexanal</i>	0,0
<i>Cyclohexan</i>	0,227	<i>Heptanal</i>	0,016
<i>2-Methylhexan</i>	0,557	<i>Aceton</i>	0,0
<i>2,2-Dimethylpentan</i>	0,181	<i>Methanol</i>	0,0
<i>3-Methylhexan</i>	0,620	<i>Ethanol</i>	8,410
<i>Cyclohexen</i>	0,026	<i>2-Propanol</i>	0,0
<i>1,3-Dimethylcyclopentan</i>	0,146	<i>1-Butanol</i>	0,0
<i>1-Hepten</i>	0,129	<i>n-Undekan</i>	0,0
<i>2,2,4-Trimethylpentan</i>	0,617	<i>n-Dodekan</i>	0,0
<i>n-Heptan</i>	0,450	<i>n-Tridekan</i>	0,0
<i>Summe VOC in ppb</i>	74,22	<i>NO_x in ppb</i>	876
<i>Summe VOC in ppbC</i>	291,67	<i>CO in ppb</i>	1900
<i>NO in ppb</i>	557	<i>Ozon in ppb</i>	60,1
<i>NO₂ in ppb</i>	319	<i>VOC/NO_x in ppbC/ppb</i>	0,34
<i>Summe VOC in s⁻¹</i>	19,1	<i>CO in s⁻¹</i>	11,4
<i>CH₄ (1,9 ppm) in s⁻¹</i>	0,30		

Anhang 9: Charakteristika des MOBINET-Prüfstandszyklusses

t [s]	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
v [km/h]	0,0	1,7	8,4	15,7	23,4	28,4	30,1	31,3	31,7	32,9	33,8	32,8	31,6	31,1	31,8	34,2	35,2	35,0	37,8	39,7	39,3	37,6	35,7	33,2	27,7
t [s]	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
v [km/h]	22,1	19,4	16,0	10,2	5,6	3,9	3,1	2,2	1,3	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,2	0,2	0,3	0,3	0,0	0,0	0,0
t [s]	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75
v [km/h]	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,1	3,1	9,5	14,7	20,2	20,5	18,1	17,3	16,6	15,3	14,1	16,3	19,6	24,0	28,9	33,9	38,9	44,0	47,7
t [s]	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
v [km/h]	50,4	54,0	54,3	53,2	49,8	43,6	41,6	40,9	40,6	39,7	38,9	38,0	38,2	38,9	39,4	40,4	39,8	38,2	35,8	31,7	29,2	26,5	23,9	23,4	25,3
t [s]	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119	120	121	122	123	124	125
v [km/h]	28,0	30,2	28,3	28,0	30,2	34,4	39,0	39,3	35,4	34,4	37,4	41,1	43,4	42,1	40,8	41,1	39,7	36,8	31,2	26,2	24,6	24,1	24,1	23,3	24,6
t [s]	126	127	128	129	130	131	132	133	134	135	136	137	138	139	140	141	142	143	144	145	146	147	148	149	150
v [km/h]	27,0	28,2	26,9	25,7	25,3	26,0	29,2	34,4	38,5	39,2	40,3	43,9	47,5	49,8	49,0	46,9	43,8	40,0	35,4	28,9	21,0	12,8	6,8	3,8	2,5
t [s]	151	152	153	154	155	156	157	158	159	160	161	162	163	164	165	166	167	168	169	170	171	172	173	174	175
v [km/h]	1,9	1,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
t [s]	176	177	178	179	180	181	182	183	184	185	186	187	188	189	190	191	192	193	194	195	196	197	198	199	200
v [km/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	1,9	4,3	8,9	14,6
t [s]	201	202	203	204	205	206	207	208	209	210	211	212	213	214	215	216	217	218	219	220	221	222	223	224	225
v [km/h]	20,9	25,4	26,5	29,7	33,5	36,1	35,7	34,3	33,9	35,3	36,7	37,8	38,6	39,7	40,3	40,5	40,6	41,2	43,5	45,5	45,1	43,3	41,2	38,9	37,0
t [s]	226	227	228	229	230	231	232	233	234	235	236	237	238	239	240	241	242	243	244	245	246	247	248	249	250
v [km/h]	35,9	35,0	33,9	32,3	29,8	24,8	20,0	15,6	8,2	4,6	1,5	0,6	0,2	0,0	1,1	6,3	12,8	19,4	25,7	27,4	30,2	35,3	40,1	42,3	41,1
t [s]	251	252	253	254	255	256	257	258	259	260	261	262	263	264	265	266	267	268	269	270	271	272	273	274	275
v [km/h]	37,5	31,9	29,0	26,4	23,7	21,8	21,0	22,0	23,4	23,1	21,9	20,8	21,2	23,9	26,2	25,1	20,5	19,5	18,8	17,9	18,4	22,1	26,5	29,1	33,3
t [s]	276	277	278	279	280	281	282	283	284	285	286	287	288	289	290	291	292	293	294	295	296	297	298	299	300
v [km/h]	38,5	42,4	43,3	43,7	45,4	47,1	50,0	51,2	52,9	55,7	58,2	58,9	58,9	58,5	56,9	56,5	58,5	60,2	62,4	64,3	65,8	65,5	64,3	63,6	64,2
t [s]	301	302	303	304	305	306	307	308	309	310	311	312	313	314	315	316	317	318	319	320	321	322	323	324	325
v [km/h]	64,1	65,1	65,5	64,8	63,3	61,1	59,1	56,8	53,4	51,0	49,2	47,6	45,9	44,9	44,0	43,2	43,0	42,8	42,9	42,7	41,9	41,1	41,4	41,9	41,1
t [s]	326	327	328	329	330	331	332	333	334	335	336	337	338	339	340	341	342	343	344	345	346	347	348	349	350
v [km/h]	40,5	40,0	40,7	42,5	45,6	48,4	49,4	49,8	49,1	48,0	45,2	41,4	38,7	37,6	37,2	38,1	39,4	39,2	38,9	38,5	38,5	39,3	40,7	41,1	42,9
t [s]	351	352	353	354	355	356	357	358	359	360	361	362	363	364	365	366	367	368	369	370	371	372	373	374	375
v [km/h]	45,3	47,2	48,8	50,3	50,9	51,4	51,6	52,1	52,1	52,0	51,2	50,2	49,4	48,4	48,0	47,3	46,3	45,3	44,7	44,2	43,6	44,1	45,6	46,1	46,6
t [s]	376	377	378	379	380	381	382	383	384	385	386	387	388	389	390	391	392	393	394	395	396	397	398	399	400
v [km/h]	46,6	46,3	46,0	46,0	46,3	47,2	47,4	46,7	47,5	47,9	48,7	49,1	47,4	39,7	29,3	23,5	18,2	13,4	11,8	11,8	13,7	14,6	15,9	17,7	16,3
t [s]	401	402	403	404	405	406	407	408	409	410	411	412	413	414	415	416	417	418	419	420	421	422	423	424	425
v [km/h]	15,5	13,7	13,3	13,0	12,7	12,7	13,6	14,7	15,4	16,0	16,4	16,6	15,4	13,2	12,9	12,7	12,7	14,5	16,5	16,3	15,8	16,4	18,6	19,5	18,8
t [s]	426	427	428	429	430	431	432	433	434	435	436	437	438	439	440	441	442	443	444	445	446	447	448	449	450
v [km/h]	17,9	17,2	17,0	16,6	17,6	20,7	25,3	30,1	35,0	39,9	44,8	49,7	50,8	49,8	47,9	46,0	45,3	47,4	51,3	53,0	52,5	48,4	40,7	32,3	24,1
t [s]	451	452	453	454	455	456	457	458	459	460	461	462	463	464	465	466	467	468	469	470	471	472	473	474	475
v [km/h]	15,3	6,6	1,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,2	9,3	17,0	25,1	28,5	33,5	38,0	39,0	41,7	43,4	41,8	37,0	29,7	26,4	23,0	17,3	
t [s]	476	477	478	479	480	481	482	483	484	485	486	487	488	489	490	491	492	493	494	495	496	497	498	499	500
v [km/h]	10,0	3,2	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,3	6,8	12,4	18,3	24,4	26,6	27,4	30,4	33,4
t [s]	501	502	503	504	505	506	507	508	509	510	511	512	513	514	515	516	517	518	519	520	521	522	523	524	525
v [km/h]	37,4	40,8	44,4	45,4	45,3	47,2	48,6	48,0	46,8	44,5	41,5	39,1	37,6	37,0	37,0	36,8	37,3	38,1	39,4	38,9	39,9	42,5	45,6	49,2	52,5
t [s]	526	527	528	529	530	531	532	533	534	535	536	537	538	539	540	541	542	543	544	545	546	547	548	549	550
v [km/h]	55,5	55,0	49,5	42,8	35,4	28,2	22,7	21,8	20,7	14,9	6,8	2,8	0,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
t [s]	551	552	553	554	555	556	557	558	559	560	561	562	563	564	565	566	567	568	569	570	571	572	573	574	575
v [km/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	4,9	8,1	8,3	11,5	17,6	25,3	29,2	31,5	36,4	40,4	39,9	37,5	36,4
t [s]	576	577	578	579	580	581	582	583	584	585	586	587	588	589	590	591	592	593	594	595	596	597	598	599	600
v [km/h]	36,4	37,8	42,4	47,0	48,4	50,2	51,7	53,1	55,8	57,0	56,5	55,4	53,8	51,7	48,3	42,1	34,7	28,2	25,3	22,4	13,5	5,8	1,8	0,5	0,2
t [s]	601	602	603	604	605	606	607	608	609	610	611	612	613	614	615	616	617	618	619	620	621	622	623	624	625
v [km/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,4	4,9	12,2	19,6	27,3	29,7	32,4	36,2	36,8
t [s]	626	627	628	629	630	631	632	633	634	635	636	637	638	639	640	641	642	643	644	645	646	647	648	649	650
v [km/h]	35,9	35,8	37,3	42,0	45,1	49,2	50,7	50,6	52,3	55,8	55,9	55,2	53,9	51,9	50,0	49,1	48,9	49,6	50,6	51,7	53,9	55,3	56,6	57,3	56,1
t [s]	651	652	653	654	655	656	657	658	659	660	661	662	663	664	665	666	667	668	669	670	671	672	673	674	675
v [km/h]	52,0	47,6	43,7	36,6	27,6	19,3	13,5	8,2	4,9	2,4	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
t [s]	676	677	678	679	680	681	682	683	684	685	686	687	688	689	690	691	692	693	694	695	696	697	698	699	700
v [km/h]	0,0	0,0	0,1	0,6	2,8	6,1	11,4	18,1	25,6	31,0	31,7	35,3	40,0	44,7	49,2	52,0	52,7	55,3	58,1	60,9	63,5	65,3	64,0		

t [s]	801	802	803	804	805	806	807	808	809	810	811	812	813	814	815	816	817	818	819	820	821	822	823	824	825
v [km/h]	71,9	71,1	70,5	70,0	69,6	69,3	69,4	69,2	68,8	68,6	68,8	68,8	68,8	68,8	68,8	68,9	68,9	68,7	67,8	66,5	63,9	62,1	59,6	57,8	56,9
t [s]	826	827	828	829	830	831	832	833	834	835	836	837	838	839	840	841	842	843	844	845	846	847	848	849	850
v [km/h]	56,7	57,5	58,5	58,8	58,6	58,2	57,8	57,1	56,0	54,6	53,4	52,2	51,0	51,3	52,5	52,3	51,8	52,1	53,3	54,4	54,3	53,4	52,3	51,2	50,2
t [s]	851	852	853	854	855	856	857	858	859	860	861	862	863	864	865	866	867	868	869	870	871	872	873	874	875
v [km/h]	49,7	49,1	48,1	45,2	42,6	41,4	37,9	35,2	32,0	27,0	20,9	19,2	19,5	18,8	15,3	13,3	9,5	3,5	0,8	0,1	0,0	0,0	0,0	0,1	0,9
t [s]	876	877	878	879	880	881	882	883	884	885	886	887	888	889	890	891	892	893	894	895	896	897	898	899	900
v [km/h]	2,3	4,1	5,1	5,8	5,7	6,5	7,3	6,9	7,3	8,0	8,6	8,9	9,3	9,6	9,5	8,6	9,0	9,5	10,0	9,0	7,8	8,2	8,6	8,9	9,3
t [s]	901	902	903	904	905	906	907	908	909	910	911	912	913	914	915	916	917	918	919	920	921	922	923	924	925
v [km/h]	9,6	9,8	8,7	5,8	2,6	2,1	2,3	2,5	2,7	2,9	4,0	6,3	8,2	8,3	7,8	6,9	5,0	2,8	2,0	1,7	1,5	1,3	1,1	1,5	4,9
t [s]	926	927	928	929	930	931	932	933	934	935	936	937	938	939	940	941	942	943	944	945	946	947	948	949	950
v [km/h]	9,9	13,8	15,3	14,2	11,6	9,3	8,7	8,2	7,7	7,2	6,7	6,2	5,7	5,2	5,7	8,4	10,8	12,8	13,1	12,5	11,5	10,4	8,4	7,3	6,9
t [s]	951	952	953	954	955	956	957	958	959	960	961	962	963	964	965	966	967	968	969	970	971	972	973	974	975
v [km/h]	5,8	4,1	2,7	2,2	1,7	1,3	0,9	1,2	3,9	7,6	11,0	13,2	13,8	13,4	12,1	10,8	9,8	9,8	9,5	8,9	7,9	7,4	7,0	6,6	6,2
t [s]	976	977	978	979	980	981	982	983	984	985	986	987	988	989	990	991	992	993	994	995	996	997	998	999	1000
v [km/h]	5,2	3,9	3,1	1,2	0,4	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	2,5	6,9	10,8	11,3	10,2	9,1	7,4	4,4	2,6	0,2	0,0
t [s]	1001	1002	1003	1004	1005	1006	1007	1008	1009	1010	1011	1012	1013	1014	1015	1016	1017	1018	1019	1020	1021	1022	1023	1024	1025
v [km/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,7	3,5	6,8	9,0	9,0	8,4	7,8	7,5	
t [s]	1026	1027	1028	1029	1030	1031	1032	1033	1034	1035	1036	1037	1038	1039	1040	1041	1042	1043	1044	1045	1046	1047	1048	1049	1050
v [km/h]	7,4	7,8	8,1	7,6	6,9	5,7	5,4	5,4	5,3	5,3	4,1	2,4	1,3	1,1	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	1,1
t [s]	1051	1052	1053	1054	1055	1056	1057	1058	1059	1060	1061	1062	1063	1064	1065	1066	1067	1068	1069	1070	1071	1072	1073	1074	1075
v [km/h]	4,7	8,1	8,2	5,0	2,9	1,3	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,5	6,6	12,0	17,2	19,1	18,3
t [s]	1076	1077	1078	1079	1080	1081	1082	1083	1084	1085	1086	1087	1088	1089	1090	1091	1092	1093	1094	1095	1096	1097	1098	1099	1100
v [km/h]	16,5	14,0	11,9	9,2	8,2	7,8	7,3	6,8	6,3	5,9	5,4	6,0	9,1	11,7	11,2	9,4	5,9	2,3	1,2	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
t [s]	1101	1102	1103	1104	1105	1106	1107	1108	1109	1110	1111	1112	1113	1114	1115	1116	1117	1118	1119	1120	1121	1122	1123	1124	1125
v [km/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,4	1,0	3,2	7,1	9,1	9,6	8,3	3,1	0,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
t [s]	1126	1127	1128	1129	1130	1131	1132	1133	1134	1135	1136	1137	1138	1139	1140	1141	1142	1143	1144	1145	1146	1147	1148	1149	1150
v [km/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	1,2	5,7	11,0	15,5	16,9	18,8	18,8
t [s]	1151	1152	1153	1154	1155	1156	1157	1158	1159	1160	1161	1162	1163	1164	1165	1166	1167	1168	1169	1170	1171	1172	1173	1174	1175
v [km/h]	17,6	17,5	17,6	17,0	12,9	6,1	2,5	0,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
t [s]	1176	1177	1178	1179	1180	1181	1182	1183	1184	1185	1186	1187	1188	1189	1190	1191	1192	1193	1194	1195	1196	1197	1198	1199	1200
v [km/h]	0,0	0,0	0,0	0,1	0,5	3,6	7,8	9,7	9,4	8,6	4,2	1,8	1,3	0,8	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
t [s]	1201	1202	1203	1204	1205	1206	1207	1208	1209	1210	1211	1212	1213	1214	1215	1216	1217	1218	1219	1220	1221	1222	1223	1224	1225
v [km/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,5	1,8	5,4	9,1	10,3	9,7	9,5	8,1	5,2
t [s]	1226	1227	1228	1229	1230	1231	1232	1233	1234	1235	1236	1237	1238	1239	1240	1241	1242	1243	1244	1245	1246	1247	1248	1249	1250
v [km/h]	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,9	4,8	9,8	15,2	19,4	20,1	21,1	22,8	23,7
t [s]	1251	1252	1253	1254	1255	1256	1257	1258	1259	1260	1261	1262	1263	1264	1265	1266	1267	1268	1269	1270	1271	1272	1273	1274	1275
v [km/h]	23,1	22,5	19,4	13,7	8,0	6,3	3,3	1,2	0,9	0,6	2,3	5,8	8,3	10,4	11,2	10,7	10,1	9,6	8,3	4,2	2,8	2,0	0,6	0,0	0,0
t [s]	1276	1277	1278	1279	1280	1281	1282	1283	1284	1285	1286	1287	1288	1289	1290	1291	1292	1293	1294	1295	1296	1297	1298	1299	1300
v [km/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
t [s]	1301	1302	1303	1304	1305	1306	1307	1308	1309	1310	1311	1312	1313	1314	1315	1316	1317	1318	1319	1320	1321	1322	1323	1324	1325
v [km/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	2,5	8,2	14,0	20,7	22,9	23,2	24,6	28,3	29,4	27,2	23,4	21,6	20,1	19,0	17,7	13,8	8,9	7,9	4,8	0,6	0,1
t [s]	1326	1327	1328	1329	1330	1331	1332	1333	1334	1335	1336	1337	1338	1339	1340	1341	1342	1343	1344	1345	1346	1347	1348	1349	1350
v [km/h]	0,0	0,0	0,0	0,1	0,9	3,2	3,6	3,0	2,2	0,7	0,1	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
t [s]	1351	1352	1353	1354	1355	1356	1357	1358	1359	1360	1361	1362	1363	1364	1365	1366	1367	1368	1369	1370	1371	1372	1373	1374	1375
v [km/h]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
t [s]	1376	1377	1378	1379	1380	1381	1382	1383	1384	1385	1386	1387	1388	1389	1390	1391	1392	1393	1394	1395	1396	1397	1398	1399	1400
v [km/h]	1,2	6,4	13,2	20,3	23,4	24,6	26,2	25,7	25,3	25,7	24,8	22,7	20,9	20,5	19,5	17,6	15,6	13,8	12,9	11,5	9,8	8,1	6,4	4,0	2,3
t [s]	1401	1402	1403	1404	1405	1406	1407	1408	1409	1410	1411	1412	1413	1414	1415	1416	1417	1418	1419	1420	1421	1422	1423	1424	1425
v [km/h]	3,1	3,9	1,9	0,0	0,0	0,2	0,3	0,6	0,6	0,7	0,7	0,8	0,9	1,2	3,7	7,9	13,2	19,1	21,0	23,8	27,6	29,6	31,1	31,8	32,8
t [s]	1426	1427	1428	1429	1430	1431	1432	1433	1434	1435	1436	1437	1438	1439	1440	1441	1442	1443	1444	1445	1446	1447	1448	1449	1450
v [km/h]	33,0	33,5	34,6	36,9	41,2	45,9	50,9	53,4	56,4	60,2	63,9	67,9	71,8	75,6	79,4	83,1	86,8	88,7	90,0	92,2	94,5	96,7	98,8	100,9	103,0
t [s]	1451	1452	1453	1454	1455	1456	1457	1458	1459	1460	1461	1462	1463	1464	1465	1466	1467	1468	1469	1470	1471	1472	1473	1474	1475
v [km/h]	105,1	107,1	109,1	111,0	112,1	112,7	113,4	113,2	113,2	113,2	113,3	114,5	116,4	117,9	119,7	121,4	123,2	124,5	123,9	122,5	121,0	119,1	117,3	116,4	115,4
t [s]	1476	1477	1478	1479	1480	1481	1482	1483	1484	1485	1486	1487	1488	1489											

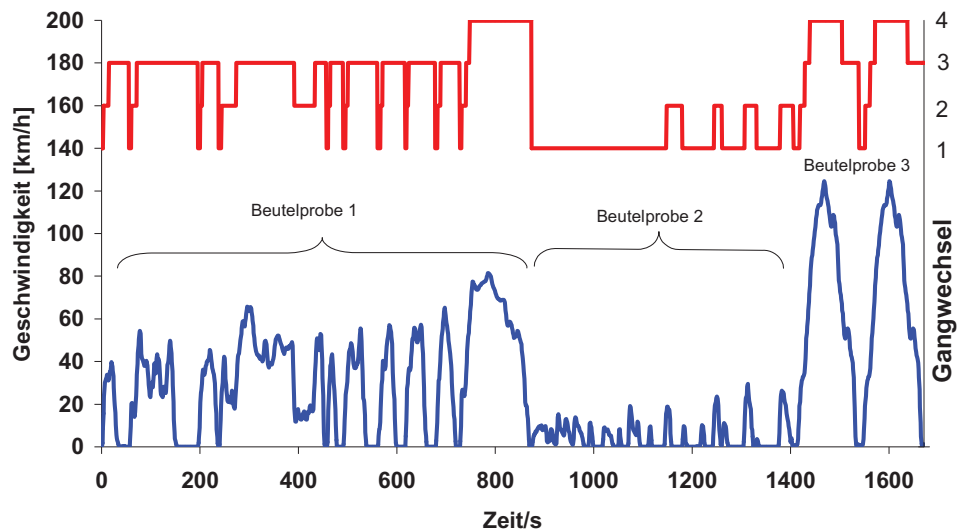


Abbildung 148: Geschwindigkeits- / Zeit-Verlauf des MOBINET-Zyklus mit Angabe der Gangwechsel und der Zeiträume der Probenahme für die Beutelproben des RWTÜV. Der letzte Teil des MOBINET-Zyklus (1414s–1546s) wird zur Sicherstellung ausreichender Schadstoffkonzentrationen in der Beutelprobe 3 ein zweites Mal gefahren und die so erhaltenen Werte halbiert.

17 Register

1

1,2,3-Trimethylbenzol · 23, 33, 300, 301, 302, 303, 305
1,2-Butadien · 23, 33
1,3,5-Trimethylbenzol · 23, 33, 302, 303, 305
1,3-Butadien · 23, 33, 139, 299, 300, 301, 302, 303, 304, 305
1,3-Diethylbenzol · 23, 305
1,3-Dimethylcyclo-pentan (cis) · 23
1,3-Hexadien (trans) · 23, 305
1,4-Diethylbenzol · 23, 305
1-Butanol · 24, 306
1-Buten / i-Buten · 23
1-Hepten · 23, 33, 306
1-Penten · 23, 33, 299, 300, 301, 302, 303
1-Propanol · 24

2

2,2-Dimethylbutan · 23, 299, 300, 301, 302, 303, 304, 305
2,3,4-Trimethylpentan · 23, 305
2,3-Dimethyl-2-penten · 23, 33
2,3-Dimethylpentan · 23, 33, 299, 305
2,4-Dimethylpentan · 23, 33, 299, 305
2-Butanol · 24
2-Ethyltoluol · 23
2-Methyl-1-buten · 23, 33
2-Methyl-1-Penten · 23, 305
2-Methyl-2-buten · 23, 33
2-Methylbutan · 23, 29, 33
2-Methylheptan · 23, 33, 299, 305
2-Methylhexan · 23, 299, 300, 301, 302, 303, 304, 306
2-Methylpentan · 23, 29, 299, 300, 301, 302, 303, 304, 305
2-Methylpropan · 23, 33
2-Propanol · 24, 300, 301, 302, 303, 304, 306

3

3-Ethyltoluol · 23
3-Methylheptan · 23, 33, 299, 305
3-Methylhexan · 23, 33, 299, 300, 301, 302, 303, 304, 306
3-Methylpentan · 23, 33, 299, 300, 301, 302, 303, 304, 305
3-Wege-Kat-Fahrzeug · 41, 43, 51, 111, 114, 249, 260

4

4/2-Wegeventil · 20
4-Ethyltoluol · 23
4-Kanal NDIR-Analysator · 15
4-Methylheptan · 23, 33, 305
4-Takt-Benziner · 24

7

74-Komponenten-Eichstandard · 22

A

Abgasanalytik · 12, 34, 45, 117
Abgasausstoß · 9, 11, 86, 91, 92, 96, 97, 99, 100, 102, 191, 242
Abgasmix · 140, 142, 192, 193, 195, 255
Abgasreduktion · 10, 199
Abgasreinigungstechnologie · 9
absorptions-spektroskopischer Nachweis · 44
Acetaldehyd · 24, 125, 126, 130, 300, 301, 302, 303, 304, 305
Acetaldehyd/Methan-Emissionsverhältnis · 126
Aceton · 24, 222, 224, 300, 301, 302, 303, 304, 306
Aerosol-Bildungspotential · 127
Akkumulator (300 Ah) · 15

Aldehyd · 41, 122, 125, 126, 130, 148, 158, 175, 196, 212, 217, 219, 220, 222
 α -Pinen · 23
 Ammoniak · 120, 125, 127, 128, 130, 281
 Ammoniumchlorid · 127
 Ammoniumnitrat · 127
 Ammoniumsulfat · 127
 analytische Präzision · 32
 Anpassung der Regressionsfunktion · 32
 Anreicherung · 19, 20
 Anreicherungsintervall · 20
 Anreicherungsschleife · 20
 Ansaugleitung · 20
 Anschlussstelle Ludwigsfeld · 47
 Anschlussstelle München West · 47
 Ansprechzeiten (T_{90}) · 14
 Anteil P_{tr} zur Überwindung der trägen Masse (m_{tr}) · 50
 anthropogene / biogene Quellen · 150
 anthropogene Emissionen · 9, 165, 267
 Antriebskonzepte · 111, 113, 117, 268, 273, 282, 283
 Anzahl der Ozonmoleküle pro Abbauschritt · 155, 181
 Aromaten · 29, 107, 126, 142, 143, 171, 172, 192, 194, 195, 196, 198, 220, 222
 ARTEMIS · 72
 Atemwegs- und Herzkreislauferkrankungen · 127
 Atmosphärenchemischer Reaktionszyklus · 147
 Atmosphärensimulationskammer · 179, 181, 182, 217
 atmosphärische Hintergrundkonzentrationen · 133
 atmosphärische Lebensdauer · 135, 212
 atmosphärische Oxidationsmittel · 136, 145, 281
 Aufkonzentration der Kohlenwasserstoffe · 20
 Augsburg · 105, 137, 163, 190, 191, 193, 194, 197, 200, 204, 205, 257, 265, 290, 291, 294, 296, 301
 Ausgangsszenario · 138
 Ausheiztemperatur · 21
 Autobahn A8 · 47, 48, 60
 Autobahn A9 · 48
 Autobahn A99 · 47, 60

Autobahnzyklus · 35, 36, 38, 43, 44, 61, 69, 72, 91

B

Ballungsgebiet · 10, 133, 198, 217, 235, 236, 240, 241, 253, 282, 285, 289, 295
 belastete Bedingungen · 157
 Benzin-Direkteinspritzer · 111, 113, 115, 118, 124, 241, 249, 281, 283
 Benzol · 23, 29, 33, 107, 169, 172, 180, 181, 249, 250, 299, 300, 301, 302, 303, 304, 305
 BERLIOZ-Datensatz · 159, 187
 BERLIOZ-Kampagne · 162, 163, 173, 174
 Besetzungsdichte · 70
 Bewertungsgröße · 139, 140
 Bewertungsmaßstab · 192, 194, 199
 Bewertungsmaßstäbe für Kohlenwasserstoff-Mixe · 134
 BMBF-Leitprojekt MOBINET · 9
 BMW AG · 160
 Boxmodell · 138, 140, 159, 281
 Butan · 23, 29, 33, 299, 300, 301, 302, 303, 304, 305
 Butanal · 24, 299, 300, 301, 302, 303, 304, 305
 Butylacetat · 24
 Butylbenzol · 23, 33

C

C_2 – C_{13} -Kohlenwasserstoffe · 13, 18, 136
 CADC (Common ARTEMIS Driving Cycle) · 72
 CADC-Zyklus · 72, 82, 91, 254, 258, 260
 Carbonylverbindung · 149
 Chemilumineszenzverfahren · 182
 chemische Massenbilanz-Untersuchung (CMB) · 105, 106, 107, 273, 274, 277
 Chromatogramm · 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31
 cis-2-Buten · 23, 33, 299, 300, 301, 302, 303, 305
 cis-2-Hexen · 23, 33, 305
 cis-2-Penten · 23, 33, 299, 300, 301, 302, 303, 304, 305
 Clusterung der Sekundendaten · 70

Cyclohexan · 23, 33, 299, 300, 301, 302, 303, 304, 306
Cyclohexanon · 24
Cyclohexen · 23, 33, 306
Cyclopentan / 2,3-Dimethylbutan · 23
Cyclopenten · 23, 33, 305

D

D4-Norm · 9, 108, 110, 111, 123, 144
Dachauer Straße, München · 46, 47, 48
DASYLab®-Routine · 17
Datenaufzeichnungssoftware · 21
DB 220 CDI · 30, 31, 37, 260, 261
DB1 Kapillarsäule (Fa. J&W) · 21
DC/AC Spannungswandler · 15
Decan · 23
Detektorsignal · 21
Dewar · 20
Dieselabgas · 22
Dieselfahrzeuge mit Oxidationskatalysator · 10, 241
Dieselmotor · 111, 118, 123, 124, 242, 273
Diffusionsquelle · 22
direkter spektroskopischer Nachweis von NO und NO₂ im UV · 15
diskontinuierliche Probennahme · 13, 18
Distickstoffmonoxid · 13, 15, 286
Distickstoffoxid · 14, 125, 129, 130
Dodecan · 24
Drehgeber · 14, 16
Düsseldorf · 246, 257, 265, 268, 269
Dynamometermessung · 9, 86, 263

E

ECHO-Kampagne · 137, 163, 174, 190, 196, 197, 199, 200, 204, 205, 257, 258, 265, 266, 300
Edelstahlbehälter (Silcosteel®, RESTEK) · 16
Einführung von katalytisch betriebenen Diesel-Partikelfiltern · 241
Eingangsparameter · 148, 150
eingesetzte Motorleistung · 50
EKMA-Plots · 188, 190, 192, 193, 194, 195, 196, 197, 198, 199, 201
Elektrometer · 21

Emissionsberechnungsmodell · 105, 107, 108, 123, 293
Emissionskataster · 107
Emissionskennfeld · 9, 50, 51, 53, 55, 70, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 100, 101, 102, 103
Emissionskennfeld ONBOARD · 93, 94, 98
Emissionsmatrix · 51, 93
Emissionsmessung · 45, 46, 276, 282
Emissionsmix · 133, 145, 148, 150, 192, 195, 197, 198, 217, 225
emissionsrelevante Parameter · 50
Emissionsspannbreite · 108, 111, 112, 283
Emissionsszenarien, anthropogen bzw. biogen dominiert · 10
Emissions-Zeit-Verlauf · 51
Entnahmepunkt · 13
Ethan · 23, 29, 33, 299, 300, 301, 302, 303, 304, 305
Ethanol · 24, 300, 301, 302, 303, 304, 305, 306
Ethen · 21, 23, 29, 32, 33, 138, 139, 299, 300, 301, 302, 303, 304, 305
Ethin · 22, 23, 33, 194, 195, 196
Ethylacetat · 24
Ethylbenzol · 23, 33, 299, 300, 301, 302, 303, 304, 305
EURO-1-Fahrzeug · 9, 51, 143, 144
EURO-1-Kennfeld · 9
EURO-6 Abgasnorm · 243

F

Glasperlen (80/100 Mesh) · 20
FACSIMILE · 159, 286
Fahrparameter des MOBINET-Zyklusses · 18
Fahrsituation · 9, 14, 81, 86, 95, 101, 103, 144, 278, 280
Fahrtroute · 47, 48, 49, 60
Fahrzeuge mit Mager-Mix-Konzept · 249
Fahrzeugflotte · 9, 249, 265, 267, 278
Fahrzyklus · 43, 50, 60, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 82, 91, 98, 116, 117, 120, 121, 123, 241, 254
Fehlerabschätzung · 32
FID, ABB Corp. · 13, 14, 42
FID-System · 14, 15

Flammenionisationsdetektion (HRGC-FID) · 18
 Fluss durch die Sammelschleife · 20
 Flusswiderstand · 20
 Ford Mondeo · 9, 12, 29, 35, 36, 38, 39, 40, 45, 72, 82, 83, 84, 108, 112, 123, 126, 128, 142, 143, 144, 192, 195, 253, 254, 258, 259, 260
 Formaldehyd · 24, 125, 139, 151, 159, 160, 168, 171, 210, 211, 212, 293, 299, 300, 301, 302, 303, 304, 305
 Formaldehyd-Photolyse · 168
 Forschungszentrum Jülich · 9, 34, 160, 225, 268, 290, 293, 295
 Fourier-Transform-Spektrometer (SESAM, AVL Corp.) · 34

G

gaschromatographische Analyse · 18
 gaschromatographisches System · 18
 gasförmiger Schadstoff · 10
 Gasteig · 49
 GC 6890, Agilent · 13, 20
 Gesamt-Kohlenwasserstoffe · 9, 34, 42, 45, 107, 271, 272
 Gesamt-Kohlenwasserstoffmenge · 14
 Gesamt-Reaktivität · 43, 154, 163, 166, 211, 212, 218, 219
 Geschwindigkeitskonstante · 135, 136, 137, 139, 140, 143, 153, 175, 178, 181, 183, 186, 192, 224
 Geschwindigkeits-Zeit-Verlauf · 51
 gesundheitliche Beeinträchtigung · 133
 Gleichgewichtseinstellung · 160
 GPS-Daten · 47, 48, 49
 GPS-System · 46

H

Häufigkeitsverteilung · 56, 57, 58, 59, 61, 62, 82, 91, 114
 HBEFA · 34, 95, 103, 143, 144, 145, 278
 Heizwiderstand · 20
 Heptan · 23, 33, 299, 300, 301, 302, 303, 304, 306
 Hexan · 23, 33, 299, 300, 301, 302, 303, 304, 305

Hintergrundbedingungen · 154, 156, 157, 235, 251
 Hochleistungs-Gaschromatographie · 18
 Hydroxylradikal · 122, 136, 147

I

Immissionsbeiträge direkter verkehrsbedingter NO₂-Emissionen · 244, 245, 246
 Immissionsmessung von Feinstaub · 283
 Indan · 23, 33
 Injektion der Probe · 21
 innerstädtische NO₂-Konzentration · 233
 innerstädtischer NO₂-Level als generelles Problem städtischer Ballungsgebiete · 247
 Innsbrucker Ring, München · 48
 Integral der Peakfläche · 22
 Integration der Peakfläche · 32
 Integrationsunsicherheit · 32
 Inversionsschichthöhe · 139
 i-Propylbenzol · 23, 33, 300, 301, 302, 303, 304, 305
 IR-Absorption · 13
 IR-Skala (Incremental Reactivity) · 138
 Isartorplatz · 48
 Isobutylacetat · 24
 Isobutylmethylketon · 24
 Isomerisierung · 153
 Isoplethendarstellung der Ozonbildung · 188
 Isopren · 23, 33, 169, 170, 171, 180, 181, 197, 299, 300, 301, 302, 303, 304, 305
 Isopropylacetat · 24
 Izania, Teneriffa · 162

J

Jahresmittel der NO₂-Immissionen für bayerische Hauptverkehrsstraßen · 232
 Jahresmittel der NO₂-Innenstadtkonzentrationen · 244
 Jahresmittel der NO-Immissionen für bayerische Hauptverkehrsstraßen · 232
 Jülicher Onboard-Analytik · 10

K

Kalibration · 22

Kalibrationsstandard · 32, 33
 Kaltstartemission · 53, 54, 55, 112, 113, 114, 124, 191, 267, 275
 Kaltstartphase · 29, 30, 41, 42, 53, 54, 83, 195, 253, 254, 258, 259, 260, 261, 266
 Karlsplatz · 48
 Katalysator-induzierte Produktion von VOCs · 127
 Katalysator-Effizienz · 143
 Kennfeld-Basissatz · 93
 Keton · 41, 158, 196, 217, 222
 Klimawirkung · 127, 252
 Kohlendioxid · 13, 14, 15, 22, 34, 36, 37, 38, 40, 42, 54, 69, 83, 90, 129, 253, 254, 297
 Kohlenmonoxid · 13, 14, 15, 22, 26, 34, 36, 40, 54, 69, 108, 109, 110, 116, 173, 208, 229, 247, 253, 254, 255, 257, 258, 271, 286, 292, 293, 299, 300, 301, 302, 303, 304, 306
 Kohlenwasserstoff · 13, 16, 17, 20, 21, 22, 24, 26, 29, 32, 34, 35, 37, 40, 41, 42, 43, 45, 89, 95, 105, 106, 107, 124, 125, 133, 135, 136, 138, 139, 140, 142, 143, 145, 147, 149, 153, 156, 158, 179, 188, 191, 192, 194, 197, 198, 199, 207, 220, 238, 249, 252, 273, 285, 293, 296
 Kohlenwasserstoff-Analytik · 17
 Kohlenwasserstoffe integral (HC-Gesamt) · 13
 Kohlenwasserstoff-Kanisterprobe · 16
 kommerziell verfügbare IR-Gasanalysatoren · 14
 Konditionierungsbedingungen · 46
 Kraftstoffdurchflussmessung PLU 401-108 (Pierburg Corp.) · 14, 15
 Kraftstoff-Luft-Verhältnis · 86, 92, 249, 261
 kryogene Anreicherungseinheit · 18
 Kühlfalle · 13
 kumulierte Emissionen · 34, 35, 36, 53, 92, 97, 102, 119, 248
 kurzkettige Alkane · 29
 Küvettenvolumina · 14

L

Lachgas · 120, 129, 281
 Landeshauptstadt München, Referat Gesundheit und Umwelt · 46

ländliches Hintergrundgebiet Mitteleuropas · 164
 Laserinduzierte Fluoreszenz (LIF) · 182
 Leerlaufperiode · 112, 113
 Leistung (P_{tr}) · 50
 Leistungsanteil P_{wr} zur Überwindung des Roll- und Windwiderstandes · 50
 Leuchtenbergring, München · 48
 Leuchtenbergtunnel · 48
 LIMAS 11, ABB Corp. · 13, 14, 15, 43, 44
 Limonen · 24, 33
 Lösemittlemissionen · 105, 123, 249
 luftchemische Bewertung · 9, 145, 281
 luftchemische Folgewirkung · 133
 lufthygienisch · 9, 10, 124, 148, 229
 lufthygienische Grenzwerte · 10
 Luftmassensensor · 14, 17
 Luftqualität · 117, 122, 229, 283, 289, 296

M

m/p-Xylol · 23, 33, 299, 300, 301, 302, 303, 304, 305
 Magnetomechanik · 13
 magnetomechanische Sonde · 14
 MAGNOS 16, ABB Corp. · 13
 Mantelheizleiter · 21
 Marsstraße, München · 47, 48
 Massenflusscontroller · 20
 Massenmotorisierung · 133, 145, 281
 massennormierte Leistungsanforderung · 61, 72
 Massenresponsefaktoren (MRF) · 22
 Matrix-Isolations- und Elektronen-Spin-Resonanz-Spektroskopie (MISR) · 182
 maximale Ozon-Produktionsraten $P(O_3)^{Max}$ · 162
 Max-Weber-Platz, München · 49
 MCM-3 · 10, 148, 150, 159, 160, 161, 175, 198, 237, 239
 Mehrwegeventil · 20
 Menge der anthropogen emittierten Gase · 229
 Messfahrzeug · 12, 14, 15, 16, 17, 29, 85, 93, 283
 Messort Papstthum · 159
 Messregler (Fa. Digitemp) · 21
 Messvergleich · 34, 45
 Methacrolein · 24

Methanol · 24, 300, 301, 302, 303, 304, 306
 Methylacetat · 24
 Methylcyclohexan · 23, 299, 305
 Methylcyclopentan · 23, 33, 305
 Methylethylketon · 24
 Methylperoxiradikal · 156, 171, 176
 Methylvinylketon · 24, 300, 301, 302, 303, 304, 305
 MIR-Skala · 139, 140, 144, 145, 281
 MIR-Wert · 138, 139, 140
 Mischungsverhältnis · 14, 16, 22, 32, 118, 133, 162, 188, 208, 209, 222, 239, 253, 254, 258, 259, 260, 261
 mitteleuropäische Hintergrundwerte für NO₂ · 235
 Mittlerer Ring, München · 47, 60, 160
 Mix-unabhängige Beschreibung der Ozonproduktion · 207
 mobiles Messlabor des ICG-2 · 160
 MOBINET-Analytik · 13, 15, 16, 34, 35, 36, 37, 39, 41
 MOBINET-Prüfstandszyklus · 56, 60, 61, 102, 307
 MOBINET-Zyklus · 18, 56, 61, 62, 82, 85, 86, 87, 88, 89, 91, 92, 93, 95, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 119, 123, 126, 128, 308, 309
 modale Analyse · 50
 Modellresultat · 157, 174, 188
 moderne Abgasreinigungstechnologie · 9
 momentaner Lambda-Wert · 14
 Mondeo 124 km/h · 163, 191, 192, 200, 304
 Mondeo 28 km/h · 163, 191, 192, 200, 303
 Mondeo-Abgasprobe bei 124 km/h · 28
 Mondeo-Kaltstart · 163, 191, 195, 224
 morgendlicher Berufsverkehr · 47
 Motorauslasszeitpunkt · 14
 Motorway · 72, 77, 78, 81, 91, 93, 94
 Münchener Immissionsdatensatz · 159
 Münchener Messfahrt · 46, 53, 56, 70
 Münchener Onboard-Messungen · 50, 51, 52, 55, 69, 91, 98, 99

N

Nach-Kat-Messung · 126
 Nachweisgrenze (NWG_i) · 32
 n-Alkane von C₂ bis C₁₃ · 26

NDIR · 43, 44
 NEFZ · 29, 30, 31, 41, 42, 61, 62, 63, 64, 69, 70, 81, 82, 85, 91, 92, 93, 94, 95, 102, 108, 110, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 120, 121, 123, 124, 130, 144, 253, 255, 256, 257, 258, 259, 260, 261, 262, 263, 264
 negative Beschleunigung · 51
 Nicht-Kat-Fahrzeug · 9, 50, 141, 195, 244
 nicht-limitierte Abgaskomponenten · 120
 Niedriggeschwindigkeitsphase · 62
 NMVOC-Emissionsmuster · 105
 Nonan · 23, 33, 105, 300, 301, 302, 303, 304, 305
 n-Propylacetat · 24

O

Octan · 23
 Onboard-Untersuchung · 11, 16
 organisches Nitrat · 148, 161
 Oxidationsmittel · 121, 148, 242
 oxigenierte organische Spurengase · 41
 oxigenierte Substanz · 13, 26, 107
 O_x-Konzept · 233
 o-Xylol · 23, 33, 299, 300, 301, 302, 303, 304, 305
 Ozon · 117, 121, 129, 133, 135, 136, 138, 139, 140, 141, 142, 145, 148, 149, 153, 156, 157, 176, 179, 180, 182, 183, 184, 200, 208, 212, 214, 216, 220, 233, 234, 235, 236, 237, 238, 239, 240, 241, 244, 245, 251, 271, 272, 281, 283, 284, 287, 295, 299, 300, 301, 302, 303, 304, 306
 Ozonbildungspotential · 29, 141, 142, 143, 144
 Ozon-Bildungsrate · 136, 212, 214
 Ozon-Hintergrundwerte · 234, 236, 241
 Ozonolyse · 212, 213, 214, 217
 Ozonolyse von Terpenen · 212
 Ozonproduktion · 133, 140, 145, 148, 149, 150, 151, 153, 156, 157, 158, 161, 164, 166, 179, 185, 188, 189, 198, 199, 201, 205, 206, 207, 208, 210, 214, 216, 219, 225, 235, 236, 281
 Ozonproduktionsrate · 154, 157, 161, 162, 163, 164, 175, 183, 188, 195, 196, 198, 204, 207, 209, 217

P

Partikel · 127, 252, 270
PE-Nelson 970 · 21
Pentan · 23, 29, 33, 169, 171, 180, 181, 299, 300, 301, 302, 303, 304, 305
Peroxiacetylnitrat · 122, 148, 175
Peroxiacylradikale · 175, 176
Peroxid · 148
Peroxiradikal · 151, 152, 153, 161, 183, 288
photochemische Alterung · 217, 225
photochemische Oxidantienbildung · 10, 253
photochemischer Abbauprozess · 150
photochemischer Umwandlungsprozess · 159, 234
photochemisches Reaktionsmodell · 147
photostationärer Zustand (PSS) · 183
Pkw ohne Katalysator · 51, 141
POCP-Skala (**P**hotochemical **O**zone **C**reation **P**otential) · 138, 139, 145, 281
ppbC · 42, 43, 137, 162, 166, 188, 191, 192, 193, 194, 195, 197, 198, 238, 256, 265, 299, 300, 301, 303, 304, 306
Probenschleife · 20
programmierbare Ventile und Heizzonen · 20
Propan · 23, 29, 33, 42, 299, 300, 301, 302, 303, 304, 305
Propanal · 24, 300, 301, 302, 303, 304, 305
Propen · 23, 29, 33, 299, 300, 301, 302, 303, 304, 305
Propin · 23
Proportionale Probennahme · 16
Propylbenzol · 23, 33, 299, 300, 301, 302, 303, 304, 305
Prüfstandsanalytik · 9, 34, 35, 36, 45
Prüfstandsmessung · 11, 16, 18, 37, 42, 45, 56, 93, 103, 108, 113, 118, 125, 130, 144, 276, 278, 280, 281
Prüfstandszyklus · 9, 17, 29, 56, 57, 58, 59, 61, 69, 70, 72, 82, 85, 86, 91, 93, 94, 99, 103, 108, 109, 110, 113, 114, 115, 141, 144, 254, 283
PSS-Ansatz · 175, 185, 186, 187

Q

Quellen von Ammoniak · 127

R

Radikalbudget · 151, 152, 184
Radikal-Radikal-Reaktion · 151, 190
Reaktivitätsansatz · 198
reale Verkehrsbedingungen · 9
realer Straßenverkehr · 11, 45, 56, 61, 82, 92, 93, 98, 99, 111, 279
Referenzsubstanz · 139
Regelelektronik für Flussregler · 15
Reinluftgebiet · 149, 217
Reproduzierbarkeit der Peakflächen · 32
Retentionszeit · 21, 22, 29
Rheinufertunnel, Düsseldorf · 265, 267, 268, 269, 271, 272, 273, 276, 278, 279, 280, 305
Road · 72, 75, 76, 81, 91, 93, 94
Rollenprüfstand · 29, 34, 37, 39, 56, 123, 281
Rückspülvorgang der Trennsäule · 20
RWTÜV-Essen · 34, 45

S

Sabinen · 24
Salpetersäure · 127
Salzsäure · 127
Sauerstoff · 13, 15, 21, 40, 92, 97, 102, 148, 158, 246
Schadstoffklasse · 99, 141
Schauinsland · 162, 174, 291, 293
Schubabschaltung · 52, 97, 102
Schubphase · 86, 92
Schüsselsubstanz · 133
Schwefelsäure · 127
sekundäre Produktion · 153
Sekundendaten · 13, 14, 16, 34, 35, 36, 37, 38, 44, 45, 51, 56, 69, 70, 71, 82, 85, 91, 93, 97, 102, 103, 104
Sekündliche Emissionswerte für CO, CO₂, NO, NO₂ und Gesamt-VOC in g/s und in g/km · 14
Separation von Chemie und Transport · 182
SESAM-System · 126
SFTP US06 · 72, 79, 80
sichtbaren Spektralbereich · 44
Signal-zu-Rausch-Verhältnis · 13
silanisierter Edelstahl · 20
Simulationsdauer · 160, 198

Sommersmogepisode · 133
 Spannungsversorgung der eingesetzten
 Messsysteme · 15
 spezifische Eigenschaften der Fahrsituation ·
 18
 Spurengasanalysator · 14
 Stadtbusse mit CRT-Systemen · 243
 Standard-Messverfahren CVS (Constant
 Volume Sampling) · 12
 stationäre Phase · 21
 Stationaritätsbedingung · 151
 statistisches Ensemble von Sekundendaten ·
 70
 Steady-State-Ansatz · 150, 151, 153, 154,
 155, 156, 164, 167, 169, 170, 171, 172,
 173, 176, 177
 Steady-State-Betrachtung · 151, 154, 159, 168
 Stickoxid · 45, 54, 86, 89, 95, 105, 109, 117,
 118, 119, 120, 124, 133, 145, 148, 149,
 150, 156, 159, 178, 188, 190, 198, 206,
 207, 219, 220, 224, 225, 229, 231, 233,
 236, 238, 241, 249, 252, 259, 260, 261,
 276, 277, 283, 289, 297
 Stickoxidanalytik · 118
 Stickstoffdioxid · 13, 15, 22, 117, 233, 235,
 242, 246, 247, 251, 265, 266, 271, 275,
 281, 285, 286, 290, 293, 295, 299, 300,
 301, 302, 303, 304, 306
 Stickstoffmonoxid · 13, 14, 15, 22, 98, 117,
 128, 129, 130, 163, 183, 184, 200, 202,
 203, 205, 206, 233, 235, 242, 246, 247,
 251, 265, 266, 271, 275, 281, 285, 286,
 290, 291, 293, 295, 299, 300, 301, 302,
 303, 304, 306
 Stigelmayerplatz · 47
 stöchiometrisches Luft-Kraftstoff-Verhältnis ·
 89, 118
 stoffspezifische Nitratbildungsrate · 176
 Stop-and-Go-Verkehr · 60
 stratosphärischer Ozonabbau · 129
 streckenbezogene Emissionen · 82, 85, 110,
 111, 112, 113, 114, 115
 Streckenbezogene Massenemissionen · 113,
 114, 115
 Streckenemissionen · 82
 Styrol · 23, 33, 300, 301, 302, 303, 304, 305
 synthetischer Mix · 180

synthetisches Fahrmuster · 62

T

T₉₀-Zeit · 97
 TE 48C (Thermo Electron Corp.) · 15
 Temperatur flüssigen Stickstoffs · 20
 thermischer Zerfall von PAN · 176
 Toluol · 23, 29, 33, 107, 249, 250, 299, 300,
 301, 302, 303, 304, 305
 Totalprobenahme der Auspuffabgase · 37, 39
 Tracer-Methode · 105
 Trägergas (H₂) · 20
 Trajektorienstudie · 138, 140
 trans-2-Buten · 23, 33, 299, 300, 301, 302,
 303, 304, 305
 trans-2-Hexen · 23, 33, 300, 301, 302, 303,
 304, 305
 trans-2-Penten · 23, 33, 299, 301, 302, 303,
 304, 305
 Transport von der Troposphäre in die
 Stratosphäre · 129
 Treibhauseffekt · 129
 Trendanalyse · 111
 Trennleistung der Säule · 21
 Tridecan · 24
 troposphärisches Ozon · 133
 Tunnelstudie · 257, 268, 275, 276, 278, 280

U

unbekannter Recycling-Prozess · 159
 Undecan · 23
 unpolares Material · 21
 unterschiedliche Antriebskonzepte · 123
 URAS 14, ABB Corp. · 13, 14, 15, 43, 44
 Urban · 72, 73, 74, 81, 82, 91, 93, 94, 137,
 257, 265, 268, 269, 271, 273, 274, 276,
 283, 294, 297
 US-FTP-75 · 61, 62, 65, 66, 93, 94, 110
 UV · 13, 14, 43, 44, 148, 271, 287
 UV-Absorption · 13, 14

V

Ventilsystem · 20
 Verdünnungstunnel · 12, 34

verkehrsbedingte Schadstoffe · 227, 281
Verkehrsflussmodell · 9
verkehrsverflüssigende Maßnahmen · 9, 54
VOC-Chemie · 155
Vollastanreicherung · 86, 143
Vorhersagbarkeit des Emissionsverhaltens ·
98, 103
Vor-Kat-Messung · 126

W

Weg, Geschwindigkeit und Beschleunigung ·
14
Widerstandsthermometer (PT100) · 21
windschwache Hochdruckwetterlagen · 140
Wirkungsparameter · 10

X

Xylol · 29, 107, 249, 250

Z

Zertifikation von Neufahrzeugen · 9
Zugkraft (Z) · 50

Band / Volume 130

Development of Thin Film Oxygen Transport Membranes on Metallic Supports

Y. Xing (2012), iv, 117 pp.

ISBN: 978-3-89336-765-8

Band / Volume 131

Release of Inorganic Trace Elements from High-Temperature Gasification of Coal

M. Bläsing (2012), XVIII, 145 pp.

ISBN: 978-3-89336-772-6

Band / Volume 132

Rauchgasseitige Korrosion Nickelbasislegierungen für zukünftige 700°C-Dampfkraftwerke

F. Lüttschwager (2012), 145 pp.

ISBN: 978-3-89336-773-3

Band / Volume 133

In-Situ Raman Spectroscopy: A Method to Study and Control the Growth of Microcrystalline Silicon for Thin-Film Solar Cells

S. Muthmann (2012), x, 134 pp.

ISBN: 978-3-89336-774-0

Band / Volume 134

Remote sensing of sun-induced fluorescence for improved modeling of gross primary productivity in a heterogeneous agricultural area

A. Schickling (2012), xvi, 135 pp.

ISBN: 978-3-89336-775-7

Band / Volume 135

Untersuchung der Ladungsträgerkonzentration und -beweglichkeit in mikrokristallinen Siliziumlegierungen mit Hall-Effekt und Thermokraft

C. Sellmer (2012), 159 pp.

ISBN: 978-3-89336-778-8

Band / Volume 136

Development of thin film inorganic membranes for oxygen separation

H. J. Moon (2012), XII, 118 pp.

ISBN: 978-3-89336-781-8

Band / Volume 137

Influence of Material and Testing Parameters on the Lifetime of TBC Systems with MCrAlY and NiPtAl Bondcoats

P. Song (2012), V, 126 pp.

ISBN: 978-3-89336-783-2

Band / Volume 138

Strömungsmechanische Modellierung eines Brenngaserzeugungssystems

F. Scharf (2012), vi, 223 pp.

ISBN: 978-3-89336-784-9

Band / Volume 139

Clouds and aerosol in infrared radiative transfer calculations for the analysis of satellite observations

S. Grießbach (2012), viii, 169 pp.

ISBN: 978-3-89336-785-6

Band / Volume 140

Untersuchung zum Thin Film Low Pressure Plasma Spraying (LPPS-TF) Prozess

A. Hospach (2012), 165 pp.

ISBN: 978-3-89336-787-0

Band / Volume 141

Development of thermal spray processes with liquid feedstocks

A. Guignard (2012), 128 pp.

ISBN: 978-3-89336-788-7

Band / Volume 142

Herstellung uranbasierter Keramiken mittels interner Gelierung zur Konversion trivalenter Actinoiden

H. Daniels (2012), 154 pp.

ISBN: 978-3-89336-794-8

Band / Volume 143

Experimental and numerical studies on solute transport in unsaturated heterogeneous porous media under evaporation conditions

M. Bechtold (2012), xviii, 131 pp.

ISBN: 978-3-89336-795-5

Weitere **Schriften des Verlags im Forschungszentrum Jülich** unter

<http://wwwzb1.fz-juelich.de/verlagextern1/index.asp>

Leistung vs. Geschwindigkeit

Onboard Messungen (blau), NEFZ (rot) und Mobinet-Zyklus (gelb)

